

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

# ЕВТЕКТИКА V

20010927 065

НАУКОВІ ПРАЦІ

DISTRIBUTION STATEMENT A  
Approved for Public Release  
Distribution Unlimited



МІЖНАРОДНА КОНФЕРЕНЦІЯ  
Дніпропетровськ, Україна 12-14.VI.2000

**REPORT DOCUMENTATION PAGE**

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)		2. REPORT DATE  June 2000	3. REPORT TYPE AND DATES COVERED  Conference Proceedings, 12 - 14 June 2000	
4. TITLE AND SUBTITLE  Eutectica V			5. FUNDING NUMBERS  F61775-00-WF046	
6. AUTHOR(S)  Conference Committee				
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)  Metallurgical Academy of Ukraine Gagarin Avenue 4 Dnipropetrovsk 49635 Ukraine			8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER  N/A	
9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)  EOARD PSC 802 BOX 14 FPO 09499-0200			10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER  CSP 00-5046	
11. SUPPLEMENTARY NOTES				
12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT  Approved for public release; distribution is unlimited.			12b. DISTRIBUTION CODE  A	
13. ABSTRACT (Maximum 200 words)  The Final Proceedings for Eutectica V, 12 June 2000 - 14 June 2000  This is a focused metallurgical conference. Topics include atomic structure of eutectic melt; influence of cluster structure of eutectic melt on kinetic of eutectic solidification; mechanism and atomic kinetics of eutectic solidification; directional solidification of eutectic alloys; three-dimensional models of eutectic grains; inoculation and modification of eutectic alloys; eutectic alloys properties; and new eutectic type alloys.				
14. SUBJECT TERMS  EOARD, Materials, Metals & alloys, titanium alloys, eutectic, refractory alloys			15. NUMBER OF PAGES  282	
			16. PRICE CODE  N/A	
17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT  UNCLASSIFIED	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE  UNCLASSIFIED	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT  UNCLASSIFIED	20. LIMITATION OF ABSTRACT  UL	

NSN 7540-01-280-5500

Standard Form 298 (Rev. 2-89)  
Prescribed by ANSI Std. Z39-18  
298-102

NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE

# **EUTECTICA**

## **V**

**CONFERENCE  
PROCEEDINGS**



INTERNATIONAL CONFERENCE  
Dnepropetrovsk, Ukraine 12-14.VI.2000

AQ F01-12-2604

**International Scientific Committee**

Yury Taran	– Chairman,	Ukraine
Vladyslav Mazur	– Vice- Chairman,	Ukraine
Vladimir Shapovalov	– Vice- Chairman,	USA
Tamara Velikanova		Ukraine
Eugeny Kalinushkin		Ukraine
Peter Popel		Israel
Boris Baum		Russia
Victor Kisunko		Ukraine
Edward Guzik		Poland
Svetlana Kapustnikova	– Secretary,	Ukraine
Natalya Romanova	– Secretary,	Ukraine



НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ

---

# **ЭВТЕКТИКА V**

**НАУЧНЫЕ ТРУДЫ**



МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
Днепропетровск, Украина 12-14.VI.2000

**Organization Committee:**

Vladyslav Mazur	– Vice- Chairman,	Ukraine
Vladimir Shapovalov	– Vice- Chairman,	USA
Svetlana Kapustnikova	– Secretary,	Ukraine
Natalya Romanova	– Secretary,	Ukraine

---

**Acknowledgment**

We wish to thank the following for their contribution to the success of this conference:

**European Office of Aerospace Research and Development,  
Air Force Office of Scientific Research,  
United States Air Force Research Laboratory**

## ЭВТЕКТИКА НА РУБЕЖЕ ТЫСЯЧЕЛЕТИЙ

*Ю.Н.Таран*

Национальная Металлургическая Академия  
г.Днепропетровск, Украина

Первая научно-техническая конференция по теории и технологии эвтектических сплавов состоялась в Днепропетровске в 1979 году

Очередная, пятая конференция по эвтектическим сплавам проводится Днепропетровской эвтектической школой в 2000-м году., т.е. в последнем году завершающегося XX века.

Даже в самом общем виде трудно охарактеризовать тот прогресс в научном познании мира и базирующемся на нем развитии общественного производства, который был достигнут в двадцатом веке. Важнейшие научно-технические свершения этого века и прежде всего компьютерная революция современности неразрывно связаны с развитием материаловедения, в частности, с изучением роста кристаллов в расплавах. Известно, сколь плодотворными оказались исследования направленной однофазной кристаллизации. Результаты этих исследований послужили основой при разработке теории и технологии зонного рафинирования, методов выращивания бездефектных кристаллов и, в конечном счете, обусловили развитие современной электроники и базирующихся на ней отраслей новой техники.

Развитие теории сплавов в завершающемся столетии внесло весомый вклад и в изучение многофазной кристаллизации, в том числе диффузионного распада расплавов с образованием эвтектик - тонкодифференцированных многофазных структурных составляющих сплавов.

Сложная архитектура эвтектик длительное время затрудняла создание адекватной модели эвтектического зерна. Глубоко и всесторонне вопросы генезиса и морфологии эвтектического зерна были разработаны во второй половине века украинской металлографической школой, основанной в Днепропетровске К.П.Буниным. Изучение чугунов и ледебуритных сталей, силуминов и дюралей, эвтектических сплавов на основе серебра, меди, титана, цинка, свинца, петрографических и органических систем выявили общие закономерности формирования эвтектик.

Обобщая результаты этих обширных исследований, Ю.Н.Таран и В.И.Мазур разработали общую концепцию эвтектического превращения в сплавах, которая изложена в основополагающей монографии "Структура эвтектических сплавов" (Москва, изд-во "Металлургия", 1978) и постоянно пополняется новыми материалами, освещаемыми в научно-технической периодике, в трудах конференций и симпозиумов.

Можно констатировать, что бунинской научной школой во второй половине XX века пройден путь от первоначально широко распространенного восприятия эвтектики как мелкокристаллической механической смеси фаз до адекватных представлений, квалифицирующих двойную эвтектику как продукт парного кооперативного роста дендритов, в ходе которого возникают крупные тонкодифференцированные зерна, часто именуемые эвтектическими колониями.

К сожалению, представления об эвтектиках, как о механических мелкокристаллических смесях фаз и в настоящее время распространены в монографической и в учебной литературе. Например, Министерством образования Российской Федерации рекомендован для студентов металлургических и

машиностроительных вузов учебник по материаловедению, выпущенный издательством МИСИС в 1999 году. Учебник написан международным коллективом авторов в составе двух российских (Ю.П.Солнцев, Е.И.Пряхин) и польского (Ф.Войткун) профессоров и трактует эвтектику как механическую мелкокристаллическую смесь.

Между тем, верное понимание механизма и кинетики эвтектического структурообразования позволяет не только вносить вклад в дальнейшее развитие теории сплавов, но и добиваться весомых результатов в создании и практическом использовании новых сплавов эвтектического типа. Примером тому служат многочисленные теоретические и практические изыскания, изложенные исследователями различных научных школ на настоящей конференции.

Приветствуя участников конференции от имени Организационного комитета я выражаю надежду, что дискуссия по многим узловым вопросам теории и практики эвтектического превращения подведет итоги пройденному в XX столетии, наметит перспективные направления дальнейших исследований и таким образом внесет свой вклад в развитие общей теории многофазной кристаллизации.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА

PHASE EQUILIBRIA AND  
THERMODYNAMIC  
PROPERTIES

## EUTECTIC ALLOYS OF THE Cr-Nb-C SYSTEM

O. I. Dovbenko, A. A. Bondar, T. Ya. Velikanova,  
N. I. Tsyganenko, M. P. Burka, O. O. Bilous, and L. V. Artyukh

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science  
Kyiv, Ukraine

In earlier investigations of the Cr-Nb-C system the isothermal sections at 1050 [68Fed] and 1350 °C [65Ras] were constructed. The data on melt range of the system are not known.

Crystal data for the phases involved by the present work are given in Table 1. The phase diagrams of the binary systems were used according to Massalski's handbook [90Mas]. For the temperatures of invariant equilibria in the Cr-C system the data of [87Yer] were preferred.

Table 1. Crystal structure for phases involved by the present work.

Phase	Pearson symbol	Space group	Prototype
(Cr)	<i>cl</i> 2	$Im\bar{3}m$	W
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	<i>cF</i> 116	$Fm\bar{3}m$	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
γNb <sub>2</sub> C	<i>hP</i> 3	$P6_3/mmc$	εFe <sub>2</sub> N
NbC <sub>1-x</sub>	<i>cF</i> 8	$Fm\bar{3}m$	NaCl
λ <sub>1</sub> (βNbCr <sub>2</sub> )	<i>hP</i> 12	$P6_3/mmc$	MgZn <sub>2</sub>
λ <sub>2</sub> (βNbCr <sub>2</sub> )	<i>cF</i> 24	$Fd\bar{3}m$	MgCu <sub>2</sub>

The Cr-Nb-C alloys were prepared in an arc furnace with a non-consumable tungsten electrode on a water-cooled cooper hearth in a

gettered argon atmosphere. The composition of the alloys studied are presented in Fig. 1. The initial materials were: electrolytic chromium refined by annealing in hydrogen (~99.9 mass % Cr), small bar niobium (99.7 mass % Nb), and atomic graphite (0.05 mass % ash, 0.023 mass % S).

As-cast alloys and alloys annealed at subsolidus temperatures (for 30 min at about 15-40°C just below solidus, followed by quenching) were investigated by metallography, powder X-ray diffraction, and electron probe microanalysis. Phase transformation temperatures were determined by the Pirani-Alterthum method and differential thermal analysis.

The phase (NbC) forms equilibria with all other ones, except for (Nb), and in the all three two-phase regions with congruently melting phase there are the folds of maximal temperatures on the ruled solidus surfaces, corresponding to quasi-binary eutectics.

The phase diagram in the vicinity of quasi-binary eutectic (Cr)+(NbC) were examined in detail (Fig. 1). The tie line corresponding to

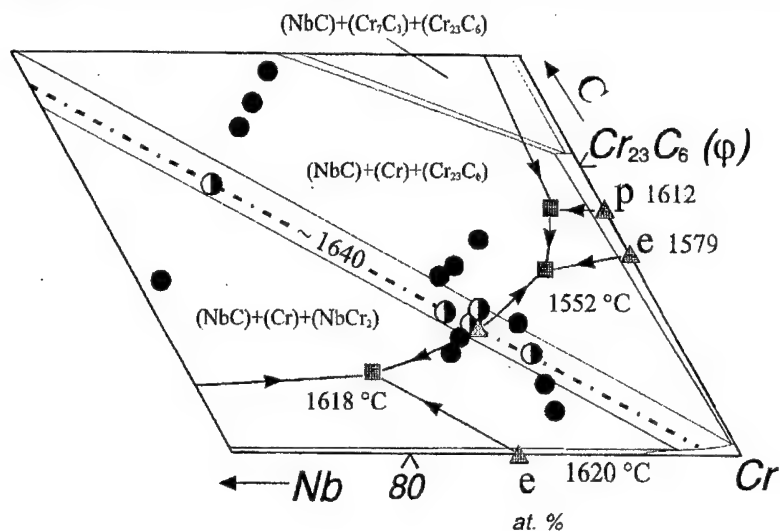




Fig. 1. The phase diagram of the Cr-Nb-C system in the vicinity of quasi-binary eutectic (Cr)+(NbC). Circles show the composition of examined alloys.

this quasi-binary eutectic is located in the section  $\text{Cr}_{98}\text{Nb}_2\text{-NbC}_{0.9}$ .

The alloys based on eutectic (Cr)+(NbC) should be of interest in practice as "in situ" composite with chromium matrix and fine structure. The measurement of high-temperature Vickers hardness up to 1000°C brings in evidence of high level mechanical properties. Up to 500°C the values were about 4500-5000 MPa. The hardness slowly dropped higher 600°C, reaching 3000 MPa at 800°C and 1000 MPa at 1000°C.

65Ras: H. Rassaerts, F. Benesovsky, H. Novotny, Planseeber. Pulvermet., 3 (1965) 199.

68Fed: T.F. Fedorov, N.M. Popova, L.V. Gorshkova et al., Poroshkovaya Metallurgiya, 3 (1968) 42.

87Yer: V.N. Yeremenko, T.Ya. Velikanova, A.A. Bondar, Poroshkovaya Metallurgiya, 5 (1987) 70; Soviet Powder Metal. Metal Ceram., 26 (1987) 409.

90Mas: T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasprzak (eds.), Binary Alloy Phase Diagrams (2-nd ed.), ASM International Materials Park, Ohio (USA), 1990, 3 vols.

© O. I. Dovbenko, A. A. Bondar, T. Ya. Velikanova, N. I. Tsyganenko, M. P. Burka, O. O. Bilous, and L. V. Artyukh, 2000

## ON THE CORRECTNESS SOME BINARY DIAGRAMS WITH NON-VARIANT EQUILIBRIUM

*V. Mazur*

National metallurgical Academy of Ukraine  
Dnipropetrovsk, Ukraine

Historically phase equilibrium diagrams have begun to be created as the diagram of meltability. According to used technique of the thermal analysis on a plane  $c$ - $T$  rendered a position of critical points found on experimental curve of cooling of alloy. Thus at cooling of alloy the geometrical place of the most high-temperature point appropriate to the beginning of solidification, was determined as a liquidus line. A geometrical place of point appropriate to the end of solidification – as a solidus line etc. Received areas on the diagrams of meltability were indicated as areas of existence of the quite certain phases.

Rough development of geometrical thermodynamics which has followed after works of J.Gibbs has resulted that the diagrams of meltability began convenient to treat as the phases equilibrium diagrams. It has made possible effectively to apply a Gibbs rule of phases, rule of pieces, has resulted in necessity to distinguish stable and metastable phases and phase equilibrium for the given system and so on.

Such simple substitution of concepts has resulted in a serious consequence: the lines of a beginning and end of phase transition on the

diagram of meltability have begun to be identified with lines describing parameters phase equilibrium in the given system.

For expired more, than 100 years a technique of construction of the phase diagrams were essentially advanced and the borders of phase areas on them really have begun to describe the parameters of phase equilibrium. However interpretation of the diagrams phase equilibrium in a lot of cases is still at level of the diagrams of meltability. Let's give an example of this. The statement, that liquidus temperature is a temperature of beginnings of solidification of cooled melt is widely popularized not only in educational [1], but also in encyclopedic [2] literature. In other cases the liquidus temperature is defined as «theoretical temperature of solidification» [3] (see page 45). Meanwhile by definition the phase equilibrium and the phase transformation are mutually excluding concepts. At phase equilibrium there is no thermodynamic stimulus for phase transition, hence last one is theoretically impossible. Therefore in accordance to thermodynamics of equilibrium states the diagrams of phase equilibrium essentially can not be applied to the description of phase transitions kinetics.

After development of thermodynamics of irreversible processes [4], generalising the concepts of classical thermodynamics and known laws of irreversible processes, it began possible strictly enough to prove an opportunity a technique of application of the phase equilibrium diagrams to the analysis not only tendency, but also some quantitative characteristics of phase transformations [5,6].

The application of a principle local equilibrium for the analysis of evolution of system in a field of temperature gradient allows to define thermodynamic stimulus of transformation i.e. gradient of concentration

in the given phases and not only to specify a tendency of process and to reveal its limiting part, but also to test a correctness of the given phase diagram as a whole.

Let's illustrate it by discussion of three types of the diagrams phase equilibrium with non-variant eutectic, peritectic and ekstectic equilibrium – fig.1.

To cause three-phase transformation in given system it is necessary to remove it from non-variant equilibrium state. In other words the concrete alloy is necessary overcool below temperatures of equilibrium by value  $\Delta T$ .

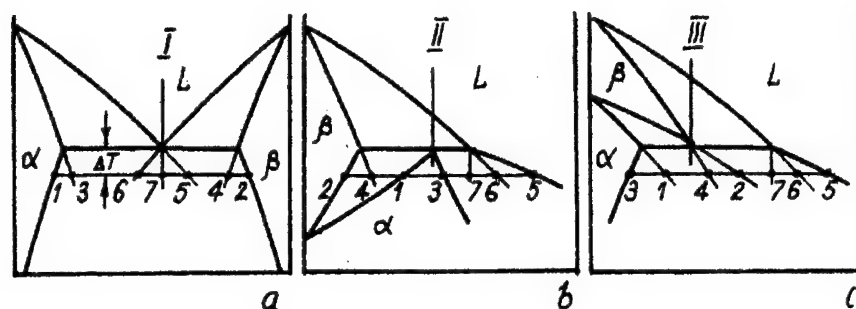


Fig.1. The phase diagrams with eutectic (a), peritectic(b), and ekstectic (c) equilibrium.

According to a principle local equilibrium of irreversible processes in spite of the fact at change of temperature the equilibrium in

system as a whole is broken, in small volumes on interphase bound the local equilibrium of phases is quickly established.

Hence in all three alloys overcooled by  $\Delta T$  lower of non-variant equilibrium temperature the following local concentration of phases will be established:

phase	phase boundary	concentration
$\alpha$	$\alpha/\beta$	$c_1$
$\beta$	$\beta/\alpha$	$c_2$
$\alpha$	$\alpha/L$	$c_3$
$\beta$	$\beta/L$	$c_4$
L	$L/\alpha$	$c_5$
L	$L/\beta$	$c_6$

The concentration of a liquid phase far from front of phase transformation remains the same that was at three-phase equilibrium, i.e.  $c_7$ . The distinction of concentration on various phase bounds in the same phase will cause a concentration gradient  $\partial c / \partial x$ , being thermodynamic force stimulating diffusion flows of atoms of components and phase transitions.

In a case of eutectic transformation in an alloy 1 before front of solidification of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases a liquid is simultaneously supercooled by atoms of A and B components by value of pieces 7-5 and 6-7 accordingly, that stimulates simultaneous solidification of both eutectic  $\alpha$

and  $\beta$ -phases. During solidification of peritectic II and eutectic III alloys the liquid phase before solidification fronts of both crystal phases appears supersaturated by component A by value 5-7 and 6-7 accordingly, that should stimulate growth of both these phases. Actually, as is known, in both systems at overcooling  $\Delta T$  the low-temperature  $\alpha$ -phase grows, high-temperature  $\beta$ -phase dissolves. However analysis by method of thermodynamics of irreversible processes shows that in peritectic and eutectic systems diffusion flows in a liquid phase should interfere with dissolution high-temperature  $\beta$ -phase.

It is possible to try to explain this process by action diffusion flow in a solid  $\beta$ -phase caused by distinction of its equilibrium concentration on bounds with a liquid ( $c_4$ ) and with  $\alpha$ -phase ( $c_2$ ). However in a peritectic case  $c_4 > c_2$  (stimulus for  $\beta$ -phase growth), and in eutectic system  $c_4 < c_2$  (stimulus for  $\beta$ -phase dissolution), nevertheless in both systems the  $\beta$ -phase dissolves.

It puts a question on a correctness of specified diagrams phase equilibrium.

The application of a method of isothermal solidification of peritectic alloys has allowed to study influence of temperature of initial heating on the laws of phase transitions.

As it shown in [7] in system Al-Si after insignificant overheating ( $830^\circ\text{C}$ ) of melt above a point of liquidus typically peritectic transformation  $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow L + \beta$  realize. However after overheating  $900^\circ\text{C}$  in interval of isothermal specified time 15-100 s the nucleation and growth of solid  $\alpha$ -phase occur but at the further increase of time

endurance the primary  $\kappa$ -crystals complete dissolve  $L + \kappa \rightarrow L$ . It is significant to note that during dissolution of high-temperature  $\kappa$ -phase the low-temperature  $\omega$ -phase is absent. Hence there can not be speech about peritectic transformation.

The jumps of properties are disclosed on the polyterms of density and viscosity of the same liquid alloy at temperature 870-880°C [8,9] and that is treated as an attribute of structural reorganization of a liquid phase. Therefore it is possible to assume that the distinction of phase transformation kinetics at various initial melt overheating is caused by distinction of initial liquid phase structure.

Thus high-temperature  $\kappa$ -phase can be in equilibrium with high-temperature liquid phase  $L_1$  while the low-temperature  $\kappa$ -phase can be in equilibrium with low-temperature liquid phase  $L_2$ . If during isothermal endurance at the presence of high-temperature  $\kappa$ -phase the high-temperature liquid phase  $L_1$  turns to low-temperature liquid phase  $L_2$  the phase equilibrium is broken on the boundary  $\kappa / L_2$  also  $\kappa$ -phase dissolves.

Therefore both analysis of phase diagrams by irreversible processes by thermodynamics method and experimental data on the kinetics of phase transformation (for peritectic systems) allow express a doubt about correctness of diagrams with peritectic and eutectic equilibrium. By all the phase equilibrium with changing liquid phases is reflected at each diagram. If it is so those two diagrams are incorrect because assume four-phase equilibrium  $\kappa \Leftrightarrow \omega \Leftrightarrow L_1 \Leftrightarrow L_2$ . Well known that it contradicts to Gibbs phase rule. Apparently here is pertinent to consider two diagrams imposed one on another – stable and metastable. As the temperature border of metastability is close to peritectic or

ekstectic horizontals it is clearly that for high-temperature area the low-temperature part of diagrams is metastable and vice versa.

Thus there is problem of graphic interpretation of equilibrium phase diagrams with structural transformation in liquid phase caused by change of temperature. In contrast to systems where the structural transformation in liquid phase are caused by changes of concentration (with monotectic and sintectic equilibrium) and which are investigated full enough the problem of geometrical thermodynamic of peritectic and ekstectic equilibrium is put obviously for the first time.

#### REFERENCES

1. Yu.Solntsev et.al. /Material Science Ed.MISIS, Moscow, 1999, p.600 (in Russ.).
2. Encyclopedia of inorganic materials, v.1, Main Edit. of Ukrainian Soviet Encyclopaedia, Kiev, 1977, p.352 (in Russ.).
3. A.P.Guliaev. Physical Metallurgy, Ed. 5, Moscow, Ed. «Metallurgia», 1977, p.647 (in Russ.).
4. I.P.Bázarov. Thermodynamics, Moscow, Ed. «Higher school», 1976, p.447 (in Russ.).
5. K.P.Bunin, Ya.N.Malinochka. Introduction to Metallography, Moscow, Ed. «Metallurgizdat», 1954, p.190



6. V.I.Mazur and Yu.N.Taran. Phase equilibrium and phase transformation, Kiev, UMK VO, 1988, p.88 (in Russ.).
7. V.Mazur, A.Mazur. Isothermal Solidification and Metastable Heterogeneous Equilibrium in Al-21,5%Si Alloy. Aluminium Alloys'90. Proc. Int. Conf. Al alloys. Oct. 1990, Beijing, China, p.241-244.
8. A.V.Mazur, A.I.Pogorelov. Research of Density of Melt Al-21,5%Si. The Theses of All-Union Scientific Conf. «Laws of Formation of Structure of Eutectic Type Alloys. Dnepropetrovsk, 1986, v.1, p.153-154 (in Russ.).
9. A.V.Mazur et al. Research of viscosity of melt Al-21,5%Si. MITOM, 1987, p.30-35 (in Russ.).

© V. Mazur

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

### $L \Leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Al-Mg-Si-Ge

*О.М.Барабаш<sup>а</sup>, Ю.В.Мильман<sup>б</sup>, И.В.Воскобойник<sup>б</sup>, Н.П.Коржова<sup>б</sup>,  
Т.Н.Легкая<sup>а</sup>*

а) Институт металлофизики НАНУ

г. Киев, Украина

б) Институт проблем материаловедения НАНУ

г.Киев, Украина

Выполнено экспериментальное построение диаграммы плавкости в алюминиевом углу четверной диаграммы состояния Al-Mg-Si-Ge. Особое внимание уделено изучению концентрационно-температурной области сплавов, в которых происходит формирование эвтектической структуры  $L \Leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$ .

Методами термического, дифференциального термического и металлографического анализа были изучены сплавы в концентрационном тетраэдре Al-Mg-Si-Ge, составы которых расположены на сечениях с общим ребром Al-Mg и различным соотношением Si:Ge, равным 0.2, 1 и 5. В каждом из трех сечений была построена линия моновариантного эвтектического превращения  $L \Leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$ . На основании полученных данных построена поверхность эвтектического превращения в четырехкомпонентной системе. Эта поверхность практически линейна в сечениях, параллельных ребру Si-Ge, и представляет собой параболу в сечениях с общим ребром Al-Mg. В последнем случае состав эвтектики с максимальной температурой плавления не совпадает со стехиометрическим разрезом  $\text{Al-Mg}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$  и смещен относительно него в сторону магниевого угла диаграммы состояния.

Для каждого из этих сечений были определены границы области двухфазных при кристаллизации  $\alpha$ -Al+Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) сплавов. Эта область смещена в сторону магниевого угла, что обусловлено значительно большей, чем у кремния и германия, растворимостью магния в алюминии.

Двойная эвтектика четырехкомпонентной системы Al-Mg-Si-Ge относится к ограниченно-неограниченному классу, рост которой начинается с образования и дальнейшего роста кристаллика интерметаллида Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>). Затем из его вершин появляются отростки и развивается собственно эвтектическая колония. Морфология эвтектической структуры зависит от соотношения Si:Ge и изменяется от чисто волокнистой в тройной системе Al-Mg-Ge до пластинчатой в системе Al-Mg-Si.

Показано, что температура плавления тройной эвтектики Al+Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)+Mg<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> практически не меняется в зависимости от соотношения Si:Ge. Отсюда следует, что в концентрационном тетраэдре Al-Mg-Si-Ge в сечениях с общим ребром Al-Mg и в граничных тройных системах Al-Mg-Si и Al-Mg-Ge линия моновариантного эвтектического превращения имеет близкие температурно-концентрационные параметры. Температура плавления тройной эвтектики Al+Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)+(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>) незначительно уменьшается вплоть до соотношения Si:Ge=1:1, а потом резко снижается с увеличением концентрации Ge до температуры плавления тройной эвтектики Al+Mg<sub>2</sub>Si+Si (555°C).

Полученные результаты позволяют определить в четырехкомпонентной системе Al-Mg-Si-Ge составы двухфазных сплавов, имеющих максимальную температуру и минимальный интервал плавления, и использовать их как основу для разработки новых жаропрочных конструкционных материалов.

© О.М.Барабаш, Ю.В.Мильман, И.В.Воскобойник, Н.П.Коржова, Т.Н.Легкая, 2000г.

## ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ КАРБИДА $M_7C_3$ В СИСТЕМЕ Fe-C-Cr

Л.Ю. Ионова

Национальная металлургическая академия Украины,  
г.Днепропетровск, Украина

В последнее время достаточно много внимания уделяется влиянию переходов метастабильных фаз в стабильное состояние на конечную структуру сплавов. В этой связи представляет интерес тройная система Fe-C-Cr, которая служит основой для значительной части сортамента белых износостойких чугунов. Широкому использованию высокохромистых чугунов и сплавов способствует кристаллизация эвтектик на базе двух специальных хромистых карбидов: кубического карбида  $M_{23}C_6$  и тригонального карбида  $M_7C_3$ . Поэтому определение четких границ температурно-концентрационных областей, в которых возможна трансформация метастабильных промежуточных фаз в стабильные представляет практический интерес.

Существует большое количество вариантов тройной диаграммы Fe-C-Cr, которые можно разделить на стабильные и метастабильные. На рис.1 приведена стабильная диаграмма Fe-C-Cr [1], согласно которой область кристаллизации первичного кубического карбида достигает области кристаллизации аустенита. Однако литая структура, сформированная при традиционных скоростях охлаждения, не соответствует стабильной диаграмме равновесия.

При этом тригональный карбид, а также эвтектика на его базе, формируются в сплавах таких составов, в которых согласно стабильному варианту диаграммы должен был бы при затвердевании выделяться кубический карбид.

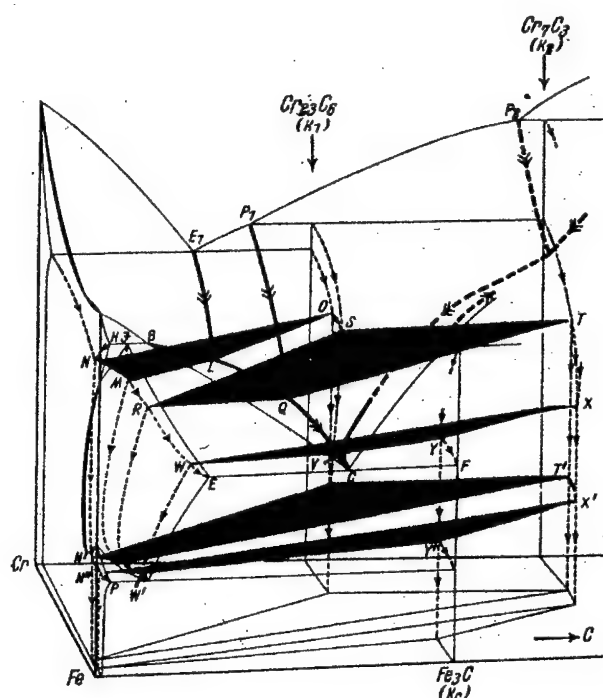


Рис.1 Изотермическая проекция стабильной диаграммы Fe-C-Cr

Приводимые в литературе метастабильные варианты в зависимости от наличия или отсутствия области  $\text{Ж} + \text{M}_{23}\text{C}_6$  также могут быть поделены на две группы. Собственные исследования позволяют отдать предпочтение метастабильному варианту Шевчука Л.А.[2], согласно которому на диаграмме отсутствует двухфазная область  $\text{Ж} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ , в которой происходит кристаллизация структурно свободных кристаллов кубического карбида, а образование эвтектики на базе тригонального карбида возможно даже при отсутствии железа, т.е. в двойной системе Cr-C.

Наличие стабильного и метастабильного вариантов диаграммы предопределяет наличие областей, в которых при термической обработке или охлаждении после затвердевания

происходит приближение к стабильному равновесию как промежуточной фазы, так и твердого раствора. Сравнение изотермической проекции стабильной фазовой диаграммы с выбранным метастабильным вариантом позволяет определить области возможных переходов метастабильных фаз в стабильные. Поскольку вклад карбидных фаз, ведущих эвтектическую кристаллизацию, в формирование структуры и свойств сплавов более весом, прогнозирование областей фазового перехода метастабильного карбида  $M_7C_3$  в стабильный карбид  $M_{23}C_6$  представляет преимущественный интерес.

До сих пор все исследования так называемых карбидных превращений, под которыми авторы подразумевают переход метастабильных эвтектических карбидов в стабильное состояние в системах Fe-C-карбидообразующий элемент, носят либо характер нескольких единичных разрозненных политермических "проколов" диаграмм состояния (т.е. рассматриваются 2-3 отдельных состава), либо сводятся к построению "структурных" диаграмм, весьма приблизительно характеризующих структурообразование при затвердевании с конкретными, чаще всего близкими к промышленным, скоростями охлаждения. Между тем, области всех фазовых превращений - и карбидных, в частности, всегда имеют четкие температурно-концентрационные границы на фазовых диаграммах равновесия.

Согласно [3] метастабильные фазы могут быть поделены на новые (отсутствующие на стабильной диаграмме равновесия) и фазы с ограниченной метастабильностью. Последние (имеющиеся на стабильной диаграмме) в определенных температурно-концентрационных областях являются стабильными, но в тех областях, за счет которых они расширяют пределы своего существования, эти фазы оказываются метастабильными. Нетрудно

видеть, что ограничено метастабильные промежуточные фазы могут вести себя двояко при тепловой обработке: превращаться в стабильные или полностью или частично. Все зависит от того, в каких областях тройной стабильной диаграммы образуется ограничено метастабильная фаза. Если она формируется в областях с иным типом карбида, то их можно назвать областями полной метастабильности, т.к. при соответствующих условиях все 100% метастабильной карбидной фазы превратятся в стабильную. Если метастабильная фаза формируется в областях с двумя типами карбидов, то только вполне определенная часть ограничено метастабильного карбида окажется способной превращаться в иной, стабильный карбид при термической обработке. Поэтому такие области могут быть названы областями частичной метастабильности. Другая часть этого же карбида является стабильной и не может трансформироваться в карбид иного типа при высокотемпературных выдержках любой степени длительности.

В системе Fe-C-Cr ограничено метастабильной промежуточной фазой является карбид  $M_7C_3$ . В зависимости от того, за счет каких областей - содержащих по стабильной диаграмме лишь один тип карбида ( $M_{23}C_6$ ), или же оба высокохромистых карбида (и  $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ ) - карбид  $M_7C_3$  расширяет область своего существования, возможна либо полная, либо частичная его трансформация в стабильный карбид  $M_{23}C_6$ .

Области, в которых по стабильному варианту диаграммы должен выделяться только карбид  $M_{23}C_6$ , а при кристаллизации образовался карбид  $M_7C_3$ , будут областями полной метастабильности. Такими областями являются:  $\gamma+Ж+M_{23}C_6$ ;  $\gamma+M_{23}C_6$ ;  $\alpha+M_{23}C_6$ ;  $\alpha+\gamma+M_{23}C_6$ ;  $Ж+\alpha+M_{23}C_6$ ;  $Ж+M_{23}C_6$  (рис.2).

Области, в которых по стабильной диаграмме возможно существование обоих типов карбидов, а при затвердевании

образовался только карбид  $M_7C_3$ , можно отнести к областям частичной метастабильности. В них трансформироваться в

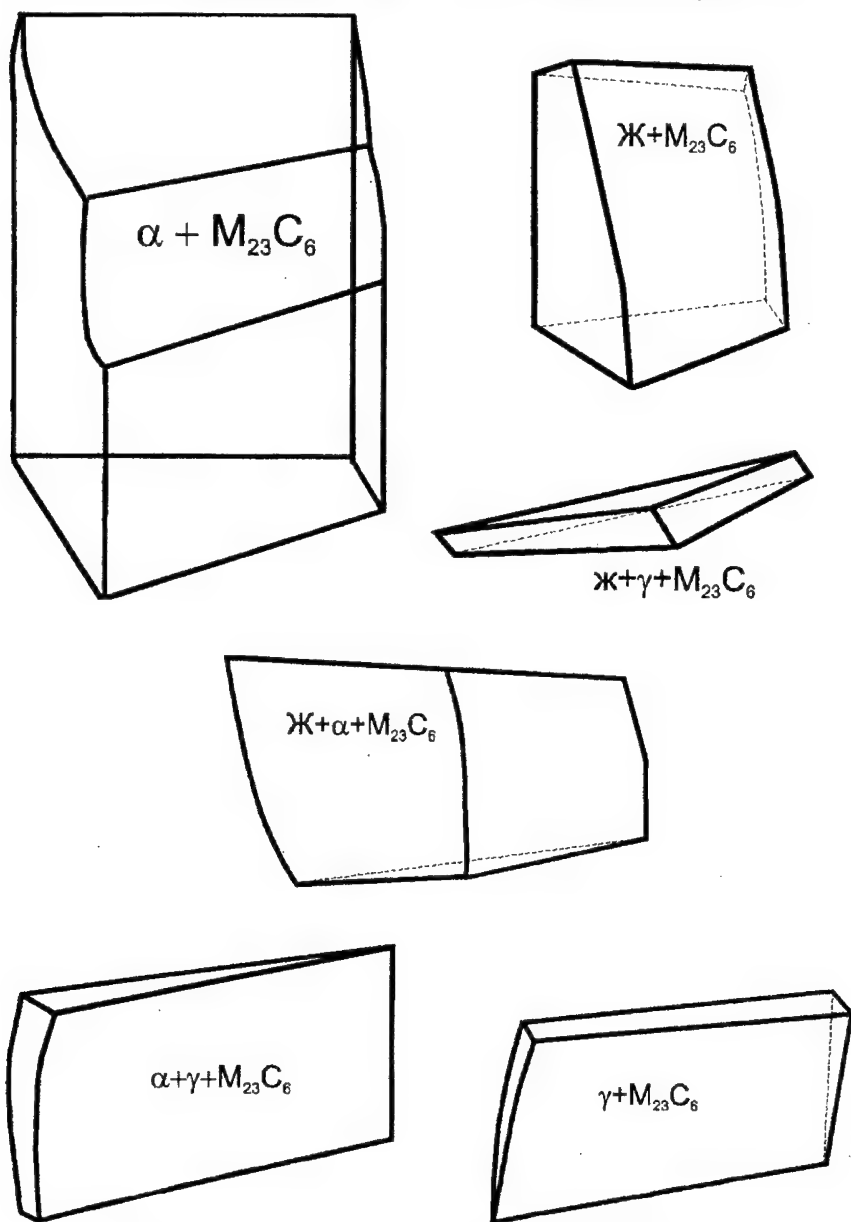


Рис.2 Области полной метастабильности карбида  $M_7C_3$



стабильный кубический карбид будет только часть карбида  $M_7C_3$ , а другая его часть останется такой, какой сформировалась в результате кристаллизации. Такими областями будут:  $M_{23}C_6 + M_7C_3$ ;  $Ж + M_{23}C_6 + M_7C_3$ ;  $\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$  /рис.3/. Количество превращенного карбида может быть подсчитано в них по изотермическим сечениям стабильной диаграммы для каждого сплава отдельно.

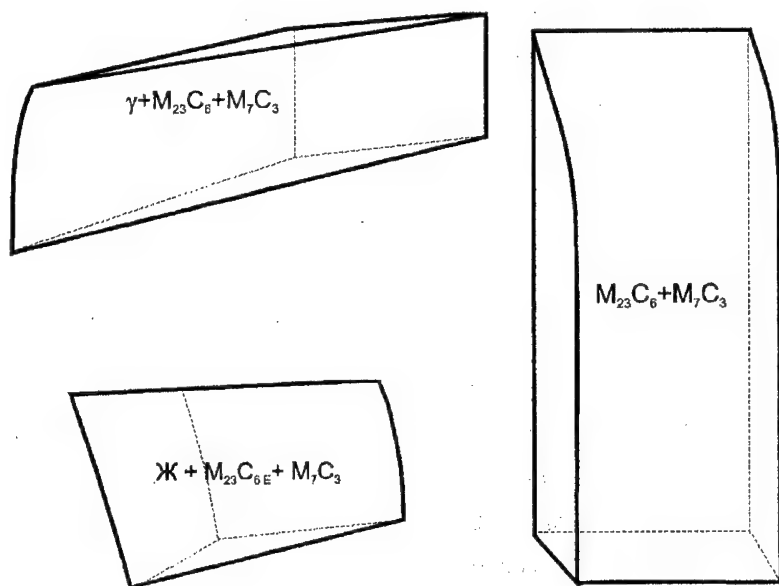


Рис.3 Области частичной метастабильности карбида  $M_7C_3$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bungardt K., Kunze E., Horn E. Untersuchungen über den Aufbau des Systems Fe - C - Cr //Arch. für das Eisenhut. - 1958.-29, № 3.- S.193-203.
2. Горев К.В., Шевчук Л.А., Дудецкая Л.Р., Гуринович В.И. Равновесия карбидов с твердыми растворами в системе сплавов Fe-C-Cr// Изв. АН БССР. Сер. Ф.Т.Н. - 1973.-№2.-С.40-44.
3. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. - М.: Металлургия, 1982.-168с.

© Л.Ю.Ионова, 2000г.

# ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ В СПЛАВАХ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ge – Mn – Al В ОБЛАСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙ, ЗБАГАЧЕНИХ НА ГЕРМАНІЙ

*В.Дубина, О.Белобородова, Т.Зіневич, Л.Романова*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
м. Київ, Україна.

Дослідження термодинамічних властивостей потрійних алюмінієвих систем з германієм та 3d-металами є важливим у зв'язку з вивченням процесів аморфізації під час швидкого охолодження розплавів.

В даній роботі методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії [1] при 1750 К вперше досліджено парціальні ентальпії змішування алюмінію в потрійній системі Ge-Mn-Al для сплавів променевих перерізів із сталим співвідношенням атомних часток германію та мангану  $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15, 0.7/0.3, 0.6/0.4$  та  $0.5/0.5$ .

Досліди проводилися в атмосфері аргону. В роботі використовували германій марки ГПЗ – 1 (99.999%), манган електролітичний (99.99%), алюміній спектрально чистий. Як еталонну речовину використовували вольфрам класу А2 (99.96%).

Встановлено, що концентраційна залежність парціальних ентальпій алюмінію для досліджених сплавів різних променевих описується такими поліномами:

для перерізу з  $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.85/0.15$

$$\Delta H_{Al} = (1 - x_{Al})(-6,013521 - 20,18618x_{Al}) \quad (1)$$

для перерізу з  $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.7/0.3$

$$\Delta H_{Al} = (1 - x_{Al})(-11,86626 - 20,27033x_{Al} + 31,74412 x_{Al}^2) \quad (2)$$

для перерізу з  $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.6/0.4$

$$\Delta H_{Al} = (1 - x_{Al})(-16,42492 - 11,99031x_{Al} + 12,92627x_{Al}^2) \quad (3)$$

для перерізу з  $x_{Ge}/x_{Mn} = 0.5/0.5$

$$\Delta H_{Al} = (1 - x_{Al})(-19,98937 - 18,59239x_{Al} + 21,09367x_{Al}^2) \quad (4)$$

Інтегральні ентальпії змішування було розраховано із парціальних для алюмінію за методом Даркена в області концентрацій від  $x_{Al} = 0$  до  $x_{Al} = 0.6$ . Необхідні для розрахунку значення інтегральної ентальпії змішування в подвійній системі Ge-Mn було взято з роботи [2]. В досліджуваній області концентрацій всі сплави характеризуються від'ємними значеннями інтегральних ентальпій змішування, які за абсолютним значенням зростають із збільшенням вмісту мангану (рис.). Показано, що для більшості вивчених перерізів з  $x_{Ge}/x_{Mn} = \text{const}$  екзотермічні теплові ефекти сплавоутворення із додаванням алюмінію поступово зменшуються, при чому більш різке падіння спостерігається при  $x_{Al} > 0.3$ . Така термодинамічна поведінка свідчить про те, що основний внесок в термодинаміку рідких сплавів системи Ge-Mn-Al в області концентрацій, збагачених на германій, вносить взаємодія компонентів в граничній подвійній системі Ge-Mn.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлических расплавов // Укр. хим. журнал – 1987. – 53, №8. – с.795.
2. Шлапак А.Н., Белобородова Е.А., Баталин Г.И. Термодинамические свойства жидких растворов системы Ge – Mn // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1978. – 14. – 6. – с.992 – 996.

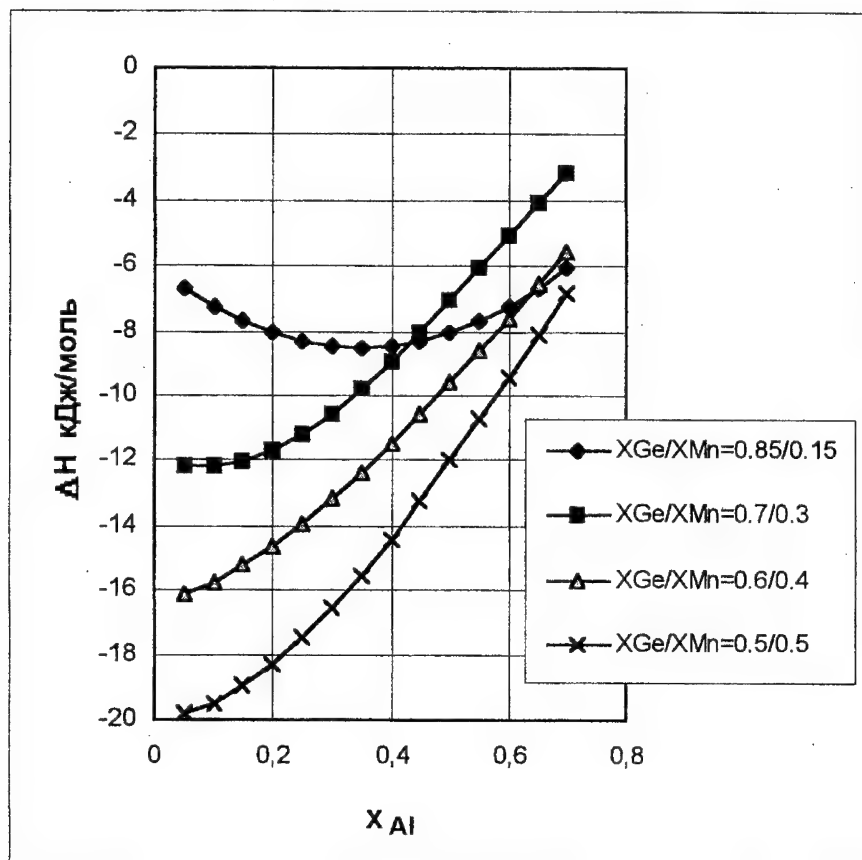


Рис. Залежність інтегральної ентальпії змішування від атомної частки алюмінію в розплавах потрійної системи Ge – Mn – Al при 1750 К для перерізу з  $x_{Ge}/x_{Mn}=\text{const}$ : 1 – 0.85/0.15; 2 – 0.7/0.3; 3 – 0.6/0.4; 4 – 0.5/0.5.

© В.Дубина, О.Бслобородова, Т.Зіневич, Л.Романова, 2000г.

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ - КРЕМНИЙ

Б.Ф.Белов<sup>а</sup>, А.И.Троцан<sup>а</sup>, А.И.Погорелов<sup>б</sup>, В.З.Кисунько<sup>б</sup>

а) ИПМ НАНУ. г.Макеевка. -Украина

б) ДониЦМ. г.Донецк. - Украина

Диаграмма состояний (ДС) системы Al - Si, известная и неизменная с начала XX века, относится к простым эвтектическим ( $T_e = 575^\circ\text{C}$ ,  $Si_e = 11,7\%$ ). Промышленные сплавы - силумины являются доэвтектическими ( $Si_{\max} = 12,0\%$ ), в модельных сплавах концентрация кремния достигает 20,0 - 30,0%.

С помощью нового графо-аналитического метода построена полигональная диаграмма состояния (ПДС) эвтектического типа системы алюминий-кремний.

Для построения ДС использованы исследования физико-химических и физико-механических свойств чистых алюминия, кремния и их сплавов в твердом и жидком состояниях (характеристические температуры, кинематическая вязкость, размер зерна, пластичность и прочность поликристаллов).

Критические точки ( $^\circ\text{C}$ ) твердых и жидких алюминия:

$A_1(350) \rightarrow A_2(660) \rightarrow A_3(750) \rightarrow A_4(900) \rightarrow A_5(1050) \rightarrow A_6(1200) \rightarrow A_7(2300)$  и кремния:

$K_1(350) \rightarrow K_2(700) \rightarrow K_3(800) \rightarrow K_4(900) \rightarrow K_5(1350) \rightarrow K_6(1420) \rightarrow K_7(1500) \rightarrow K_8(1650) \rightarrow K_9(2600)$ .

Теория ассоциированной жидкости по модели гармонических структур (МГС-фазы) дискретные значения на политермах вязкости чистого алюминия в интервале температур плавления ( $660^\circ\text{C}$ ) и

кипения ( $2300^{\circ}\text{C}$ ) рассматривает как мезоморфизм кластеров кубической сингонии с различным типом упаковки ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК  $\rightarrow$  ПК полиэдрических и полигональных структур, переходящих в полигональные или разупорядоченные статистические при высоких перегревах над температурой плавления. Структурные превращения в чистом алюминии оказывают влияние на условия образования и области гомогенности силицидов алюминия вплоть до эквивалентного состава. Для кристаллического кремния (до  $1350^{\circ}\text{C}$ ) критические точки являются следствием концентрационных структурных превращений в результате образования интерметаллидов. В критической точке  $K_5$  происходит термическое структурное превращение типа ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК, сопровождающееся изменениями типа химической связи от ковалентной к металлической. При плавлении чистого кремния образуется полиэдрическая жидкость ОЦК - структуры, которая сохраняется до критической точки  $K_7$  ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) и переходит в полигональную ОЦК-жидкость до точки  $K_8$  ( $1650^{\circ}\text{C}$ ), когда образуется разупорядоченная тотальная статистическая жидкость. Изломы на политермах вязкости силуминов отвечают температурам политерма гомогенности расплавов силицидов алюминия. Для сплава  $\text{Al}+21,5\% \text{Si}$ , например, образующегося на базе силицида алюминия  $\text{Al}_3\text{Si}$ , обнаружены четыре превращения, что хорошо согласуется с ПДС.

Первичная промежуточная фаза - силикоалюминий образуется на базе интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Si}$  при  $350^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Si} = 25,7\%$ ), который сосуществует при этой температуре с алюминием и кремнием и разделяет систему  $\text{Al-Si}$  на две квазисистемы:  $\text{Al-Al}_3\text{Si}$  и  $\text{Si-Al}_3\text{Si}$ . Эвтектика между  $\text{Al}$  и  $\text{Al}_3\text{Si}$  ( $T_3 = 575^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Si}_3 = 11,5\%$ ) отвечает составу стехиометрического химического соединения  $\text{Al}_8\text{Si}$ , область гомогенности которого в жидкости ограничена линией ликвидус

между точками плавления алюминия ( $660^{\circ}\text{C}$ ) и интерметаллида  $\text{Al}_4\text{Si}$  ( $640^{\circ}\text{C}$ ), в твердом состоянии - конной  $350^{\circ}\text{C}$ .

В системе Al-Si существует последовательный ряд твердых растворов на базе химических соединений  $\text{Al}_3\text{Si} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si} \rightarrow \text{AlSi} \rightarrow \text{AlSi}_2 \rightarrow \text{AlSi}_3 \rightarrow \text{AlSi}_4 \rightarrow \text{AlSi}_6$  с ин- и конгруэнтными точками плавления, которые соответствуют температурам структурных превращений жидкого алюминия ( $750 \rightarrow 900 \rightarrow 1050$ ) для силицидов алюминия до эквиатомного стехиометрического состава. Интерметаллиды заэквиатомного состава (алюминиды кремния) относятся к химическим соединениям с инконгруэнтной точкой плавления (кроме  $\text{AlSi}_3$ ).

Для литых сплавов типа АК7 после термической обработки в жидком состоянии при перегревах выше дискретных температур ( $15-20^{\circ}\text{C}$ ) повышаются механические свойства поликристаллов: предел прочности до 215 МПа (в исходном - 150 МПа), относительное удлинение до 3,2 % против 1,2 %, длина игольчатого кремния в микроструктуре поликристаллов снижается до 150 мкм против 500 мкм в исходном состоянии.

Полученные результаты показывают возможность использования полигональных диаграмм состояния как технологической карты для выплавки и термической обработки сплавов заданного состава с целью получения заданного уровня физико-механических свойств.

© Б.Ф.Белов, А.И.Троцан, А.И.Погорелов, В.З.Кисунько, 2000г.

# О ПРИМЕНЕНИИ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА К ИССЛЕДОВАНИЮ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

*В.А.Крашанинин, Н.Э.Дубинин*

Институт металлургии УрО РАН

г.Екатеринбург, Россия

Рассматриваются сплавы щелочных металлов, являющиеся эвтектическими системами. В работе [1] нами предложена общая схема микроскопического расчета термодинамических свойств многокомпонентных неупорядоченных твердых растворов, используя метод вариации кластеров. При этом свободная энергия системы имеет вид

$$F = \sum_{j=1}^J \gamma_j E_j + kT \sum_s y_s \sum_{i \in I_s} \alpha_{is} \ln \left( \frac{\alpha_{is}}{\eta_{is}} \right) \quad (1)$$

где индекс  $s$  нумерует кластеры, в которых учитывается взаимодействие,  $I_s$  - множество конфигураций кластеров типа  $s$ ,  $i$  - нумерует конфигурации кластера,  $\alpha_{is}$  - доля кластеров конфигурации  $i$  среди всех кластеров типа  $s$ ,  $\eta_{is}$  - кратность вырождения кластера типа  $is$ ,  $y_s$  - коэффициенты Химанса и де Бура,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $J$  есть число полностью упорядоченных структур (ПУС), энергии связи  $E_j$  которых необходимо знать для проведения расчетов,  $\gamma_j$  - коэффициенты, связанные с величинами  $\alpha_{is}$  линейными соотношениями. Независимыми переменными, характеризующими структуру твердого раствора являются величины  $\gamma$ . Число их в общем случае значительно меньше чем число величин  $\alpha$ . При этом число энергетических параметров  $E$  тоже значительно меньше числа аналогичных параметров в традиционном методе



вариации кластеров, которыми в нем являются эффективные энергии связи кластеров. Следует отметить, что выражение (1) получено точно в рамках метода вариации кластеров. В соответствии с этим предлагается способ выбора ПУС, называемых независимыми, характеристики которых можно легко (по сравнению с энергиями связи в кластерах, находящихся в кристалле) вычислить или измерить экспериментально. Данная схема расчета термодинамических свойств многокомпонентных неупорядоченных твердых растворов может быть применена к любому твердому раствору с произвольной кристаллической решеткой.

В качестве примера рассматриваются бинарные твердые растворы щелочных металлов Li, Na, K и Rb. Энергии их ПУС рассчитываются в предложенном нами варианте метода псевдопотенциала из первых принципов [2], в котором расчет экранирующих эффектов проводится с использованием истинных волновых функций электронов проводимости. Это позволило исключить из рассмотрения такие понятия как эффективная валентность и ортогонализационная дырка, вычисление распределения плотности заряда которой вызывает большие трудности, а также вычислить сдвиги энергий остовных электронов за счет взаимодействия с неоднородной частью распределения плотности электронов проводимости. Проведенные расчеты свободной энергии и свободной энергии смещения этих твердых растворов позволили построить их диаграммы состояния. При этом для системы K-Rb в твердом состоянии расчет дает неограниченную растворимость.

Привлекательной выглядит идея построения первопринципной теории для количественного изучения рассматриваемых систем также и в жидком состоянии. С этой целью для расчета термодинамических свойств таких систем

предложенный вариант метода псевдопотенциала из первых принципов используется совместно с вариационным методом термодинамической теорией возмущений. Расчеты проводятся в приближении парного взаимодействия, которое описывается в приближении теории псевдопотенциала. Применение термодинамической теории возмущений [3] связано с возможностью исключения приводящих к большой итоговой погрешности вычислений атомных функций радиального распределения из парных потенциалов путем техники интегральных уравнений. Это обусловлено тем, что в термодинамической теории возмущений силы притяжения между атомами рассматриваются как возмущение относительно сил отталкивания. Тогда структура исследуемых расплавов может быть описана через невозмущенную часть системы, то есть систему сравнения, за которую в вариационном методе принимается система твердых сфер. Расчеты подобного типа интенсивно проводились ранее, однако с данным видом псевдопотенциала такой расчет проводится впервые. Достигнуто улучшение результатов по сравнению с результатами, полученными ранее [4] аналогичным способом при использовании модельного псевдопотенциала Анималу-Хейне. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №99-03-32317)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Крашанинин, К.Ю.Шуняев, А.Н.Мень. Изв. АН СССР, Металлы. 1988. №6, с.61-66.
2. В.А.Крашанинин. Расплавы. 1999. №4. с.3-15.
3. W.Zwanzig. J. Chem. Phys. 1954. V.22, №8. p.1420-1426.
4. Н.Э.Дубинин, Н.А.Ватолин, А.А.Юрьев. Расплавы. 1994. №2. с.9-14.

©В.А.Крашанинин, Н.Э.Дубинин, 2000г.

## РАЗЛИЧНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ БХАТИА - ТОРНТОНА БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Н.Э. Дубинин, К.Ю. Шуняев, И.В. Бондаренко, В.Л. Лисин*

Институт металлургии УрО РАН

г.Екатеринбург, Россия

Особенностью эвтектических систем в жидком состоянии является, как правило, наличие тенденции к расслоению. Одним из способов выявления такой тенденции является анализ зависимости длинноволнового предела парциального структурного фактора Бхатиа – Торнтон [1] "концентрация – концентрация"  $S_{cc}(0)$  от состава смеси. Данная величина может быть определена двумя способами: напрямую - из парциальных структурных факторов  $S_{ij}(q)$ , или как вторая производная свободной энергии Гиббса по концентрации. При теоретическом описании первый путь возможен только в рамках приближений, основанных на строгой теории жидкого состояния. Второй путь осуществим также при использовании различных полуэмпирических методов. На наш взгляд, представляется интересным оценить возможности этих двух принципиально различных подходов в количественных исследованиях  $S_{cc}(0)$  бинарных металлических расплавов. Квантово – статистический расчет осуществляется нами традиционным способом совместного использования техники модельного псевдопотенциала с вариационным методом термодинамической теории возмущений. Из большого разнообразия существующих полуэмпирических методов мы выбрали для использования ранее предложенный нами и хорошо себя зарекомендовавший вариант модели идеального ассоциированного раствора, содержащего комплексы разного размера и формы. В качестве объекта исследования были взяты эвтектические системы Na – K, Na – Rb и Na – Cs, широкий круг термодинамических свойств которых был ранее достаточно детально изучен вышеназванными методами.

1.Bhatia A.B., Thornton D.E. //Phys. Rev. B, 1970, V. 2, № 8, P. 3004-3012.

©Н.Э. Дубинин, К.Ю. Шуняев, И.В. Бондаренко, В.Л. Лисин, 2000г.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА Na-K-Cs  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА**

*Т.В. Трефилова, Н.Э. Дубинин, Н.А. Ватолин, А.А. Юрьев*

Институт металлургии УрО РАН

г.Екатеринбург, Россия

Расплавы щелочных металлов вызывают особый интерес исследователей по двум причинам: с теоретической точки зрения - потому что они в силу простоты своего атомного и электронного строения, по сравнению с другими металлами, являются идеальным объектом для тестирования и совершенствования различных квантово-статистических методов количественного описания жидкого металлического состояния; с практической – поскольку используются в промышленности в качестве теплоносителей. Прикладной интерес в наибольшей степени проявляется по отношению к многокомпонентным расплавам, обладающим, в отличие от чистых металлов, рядом специфических технологических свойств. Тем не менее количество имеющейся экспериментальной информации о названных системах существенно уменьшается с увеличением числа компонентов в сплаве. В связи с этим теоретические исследования многокомпонентных систем щелочных металлов приобретают дополнительную значимость. В настоящей работе с использованием модифицированного нами локального модельного псевдопотенциала Анималу-Хейне изучается система Na-K-Cs эвтектического состава ( $c_{Na}=0.139$ ,  $c_K=0.435$ ,  $c_{Cs}=0.426$ ), для которой имеются экспериментальные значения теплоты смешения на интервале температур 400 – 1200 К. Достигнуто хорошее согласие результатов расчета данной характеристики с экспериментом. Изучены так же другие свойства рассматриваемого расплава, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32317а).

©Т.В. Трефилова, Н.Э. Дубинин, Н.А. Ватолин, А.А. Юрьев, 2000г.

## ТЕРМОДИНАМІКА РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Si

Д. Каніболоцький, О. Белобородова, В. Стукало, Н. Котова,  
Т. Зіневич

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
м.Київ, Україна

Сплави системи Al-Cu-Si характеризуються цінними ливарними, технологічними, механічними і фізичними властивостями. Висока рідкоплинність та відносно мале лінійне усадження дозволяє отримувати з цих сплавів складні ребристі деталі для двигунів внутрішнього згорання.

У даній роботі були вивчені термодинамічні властивості рідких сплавів системи Al-Cu-Si методами високотемпературної ізоперіболічної калориметрії при 1750 K та електрорушійних сил в інтервалі температур 1070-1255 K. Крім того були розраховані інтегральні ентальпії та надлишкові енергії Гіббса змішування за методом Боньє-Кабо із використанням літературних джерел для граничних подвійних систем і експериментальних величин  $\Delta H$  для сплавів Al-Si [1].

Система Al-Cu-Si була вперше досліджена нами у 1997 р. калориметричним методом [2]. Однак додаткові дослідження розплавів Al-Si і повторні експерименти для потрібних сплавів дозволили дещо уточнити хід ізоліній інтегральної ентальпії змішування.

Проте калориметричний експеримент не дає можливості отримати такі важливі для застосування сплавів величини як термодинамічна активність, енергія Гіббса та ентропія сплавоутворення. Тому для вивчення 8 потрібних сплавів, розташованих на променевих перерізах  $x_{Cu} / x_{Si} = 0,70/0,30$  та

0,85/0,15 (з  $x_{Al}=0,2; 0,4; 0,6$  та  $0,8$ ) було застосовано метод електрорушійних сил з рідким електролітом для концентраційних елементів виду:

-W|Al<sub>рідк.</sub>| розплав KCl+NaCl+AlCl<sub>3</sub>| Al-Cu-Si|W+.

Отримані дані наведені в таблиці.

Експериментальні дослідження термодинамічних властивостей потрійних металічних систем є досить трудомісткими. Тому особливе значення має розрахунок термодинамічних характеристик у всьому концентраційному трикутнику за даними для граничних подвійних систем. Нами було розраховано величини  $\Delta H$  і  $\Delta G^{на\ д\ л.}$  за методом Боньє-Кабо. Цей метод використовується у випадку, коли одна з граничних подвійних систем за властивостями наближається до регулярної (Al-Si), а у двох інших спостерігається значна взаємодія компонентів.

Таблиця

Термодинамічні властивості рідких сплавів системи Al-Cu-Si  
при 1173 К

пере- різ	$x_{Cu} / x_{Si} = 0,70/0,30$				$x_{Cu} / x_{Si} = 0,85/0,15$			
$x_{Al}$	$a_{Al}$	$\gamma_{Al}$	$\overline{\Delta G}_{Al}^{на\ д\ л.}$ кДж/моль	$\overline{\Delta S}_{Al}^{на\ д\ л.}$ Дж/моль·К	$a_{Al}$	$\gamma_{Al}$	$\overline{\Delta G}_{Al}^{на\ д\ л.}$ кДж/моль	$\overline{\Delta S}_{Al}^{на\ д\ л.}$ Дж/моль·К
0,2	0,046	0,299	-14,35	0,44	0,019	0,096	-22,88	5,32
0,4	0,173	0,432	-8,20	3,52	0,159	0,396	-9,03	3,49
0,6	0,499	0,831	-1,80	-0,21	0,462	0,669	-2,56	0,46
0,8	0,763	0,954	-0,46	-0,26	0,755	0,944	-0,57	-0,07

Отримані дані узгоджуються з експериментальними, що свідчить про відсутність в системі Al-Cu-Si значних потрійних взаємодій.

Система Al-Cu-Si характеризується від'ємними відхиленнями від ідеальності. Найменші від'ємні величини  $\Delta H$  і  $\Delta G^{н адл}$  спостерігаються в граничній подвійній системі Al-Si, що належить до систем простого евтектичного типу. В системах же Al-Cu та Cu-Si має місце значно більша взаємодія між компонентами, яка і визначає термодинамічну поведінку потрійних сплавів. Відповідно у потрійній системі спостерігається збільшення від'ємних значень  $\Delta H$  і  $\Delta G^{н адл}$  при переході від сторони Al-Si до мідного кута концентраційного трикутника.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Белобородова Е. , Каниболоцкий Д., Зиневич Т., Котова Н. Термодинамические свойства жидких сплавов алюминия с кремнием. - В кн.: Евтектика IV. Наукові праці. Міжнародна конференція. - Дніпропетровськ, 1997. - С. 80.
  2. Белобородова Е. А., Зиневич Т. Н., Котова Н. В., Каниболоцкий Д. С., Щербakov В. И. Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной систем Si-Cu-Al // Процессы литья. - 1997. - № 2. - С. 3-9.
- © Д. Каниболоцкий, О. Белобородова, В. Стукало, Н. Котова, Т. Зиневич, 2000г.

## МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ В КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ $TiB_2-B_4C$ (TiC, C)

*В.Г. Кудін, В.А. Макара, В.С. Судацкова*

Київський університет імені Тараса Шевченка

м.Київ, Україна

Сплави і сполуки, що містять бор, в останнє десятиріччя знаходять широке застосування як жаро-, корозійностійкі, тугоплавкі та надтверді матеріали. В зв'язку з цим метою роботи є розрахунок термодинамічних властивостей подвійних розплавів систем:  $TiB_2-B_4C$  (TiC, C).

Діаграми стану цих квазіподвійних систем вивчені і відносяться до евтектичного типу. Тому ми спробували розрахувати активності компонентів систем в рідкому стані.

Відомо, що висновки про характер міжчасткової взаємодії можна зробити із термодинамічних (ТД) властивостей розчинів. Але ТД властивості розплавів систем  $TiB_2-B_4C$  (TiC, C) до цього часу не вивчені, оскільки останні відносяться до складних об'єктів дослідження. Тому ми прогнозували активності компонентів з їх діаграм стану декількома відомими способами.

Нами було встановлено, що для області рівноваги твердий компонент -розплав найкращим для обчислення активностей компонентів є рівняння Шредера:

$$\Delta G_i = \Delta S_{пл} (T - T_{пл}),$$

де  $\Delta S_{пл}$ ,  $T_{пл}$  – ентропія і температура плавлення  $i$ -го компоненту, а  $T$  – температура плавлення розплаву.

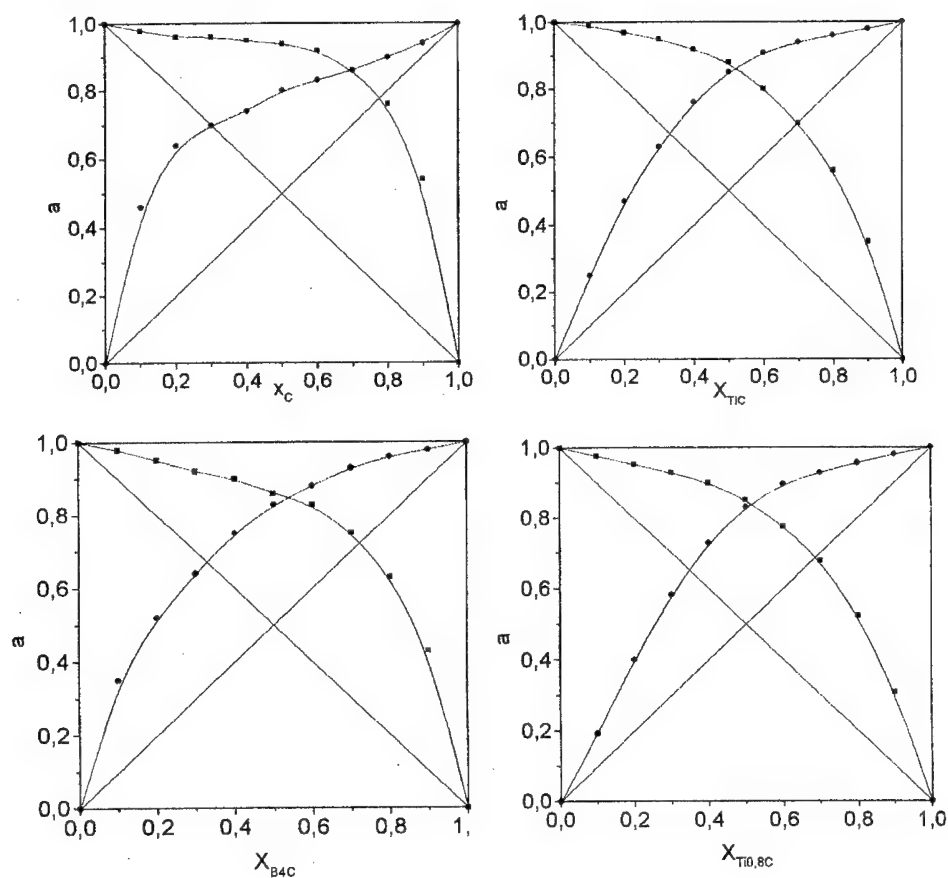
Так як спільним в усіх розглянутих системах є диборид титану, тому ми в першу чергу обчислили активності цього компоненту.

Але ентальпії плавлення розглянутих тугоплавких сполук не вивчені, тому ми спочатку розрахували ентальпію плавлення



дибориду титату по аддитивному закону, використовуючи дані для простих речовин. Виявилось, що ентропія плавлення дибориду титану дорівнює 6 Дж/моль·К.

В області рівноваг С-розплав активності  $TiB_2$  проєкстрапольовали. Це дозволило використати їх для інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Одержані таким чином активності  $TiB_2$  в усій області складів апроксимували поліномами та використали для чисельно-аналітичного інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. На рисунку представлено обчислені активності компонентів рідких розплавів системи  $TiB_2-C$ .



Активності компонентів розплавів квазіподвійних систем  $TiB_2-C$  ( $TiC$ ,  $B_4C$ ,  $TiC_{0,8}$ )

Використовуючи отримані активності вуглецю і координати лінії ліквідусу діаграми стану системи  $TiB_2-C$ , розраховали ентропію плавлення вуглецю (9 Дж/моль·К). Встановлено, що між  $TiB_2$  і  $C$  в рідкому стані переважає взаємодія між однотипними частками. Це можна пояснити розмірним фактором.

Далі були розраховані ентальпії та ентропії плавлення  $TiC$ . Це дозволило отримати активності компонентів в розплавах  $TiB_2-TiC$ , які наведені нижче. Аналогічно були розраховані активності компонентів в розплавах систем  $TiB_2-TiC$  і  $TiB_2-B_4C$  (рисунок).

Видно, що активності компонентів характеризуються позитивними відхиленнями від закону Рауля. Одержані дані свідчать про слабку тенденцію до міжчасткової взаємодії у розглянутих системах, що дозволяє зробити висновок про відсутність потрійних сполук в цих системах у рідкому стані.

Також були розраховані активності металів в подвійних системах 3d-метал—бор в області евтектичних рівноваг. Встановлено, що для подвійних систем  $Ti(W)-B$  характерні незначні від'ємні відхилення від закону Рауля, а системи  $Mo(C)-B$  в рідкому стані близькі до ідеальних. Це свідчить про те, що в зазначених сплавах на основі  $Mo$  або  $B$  не проявляється сильна міжчасткова взаємодія, характерна для середнього концентраційного інтервалу.

Ітак, для прогнозування поведінки розплавів подвійних і квазіподвійних евтектичних систем доцільно використовувати координати ліній ліквідуса і рівняння Шредера. Крім того, із цих даних можна розрахувати термодинамічні характеристики процесу плавлення тугоплавких сполук і елементів.

©В.Г. Кудін, В.А. Макара, В.С. Судавцова, 2000р.

# ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМ $\text{MPO}_3\text{-CeP}_3\text{O}_9$ ( $\text{M-Li,Na,K,Rb,Cs}$ )

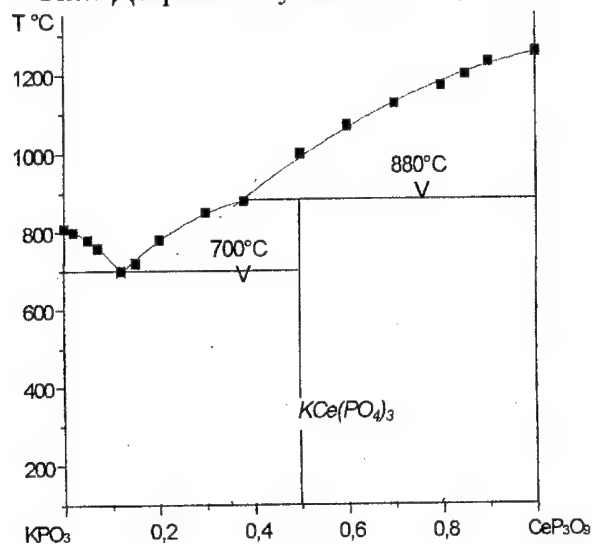
В.В.Лісняк, В.С.Судацкова, М.С.Слободяник

Київський Університет імені Тараса Шевченка

м.Київ, Україна

Вивчення термодинамічних властивостей різнотипних лужнофосфатних систем представляє на сьогодні значний практичний та теоритичний інтерес, в зв'язку з їх використанням в якості технічних флюсів для синтезу монокристалів тугоплавких оксидних матеріалів. Для визначення особливостей фазоутворення в системах  $\text{MPO}_3\text{-CeP}_3\text{O}_9$  ( $\text{M-Li,Na,K,Rb,Cs}$ ) проведено диференційно-термічний аналіз отриманих фаз та побудовано діаграми стану квазіподвійних систем.

Рис.1 Діаграма стану системи  $\text{KPO}_3\text{-CeP}_3\text{O}_9$



Для прикладу на рис.1 наведено діаграму стану системи  $\text{KPO}_3\text{-CeP}_3\text{O}_9$

Встановлено, що при взаємодії еквімольних співвідношень метафосфату лужного металу та триполіфосфату церію утворюються сполуки складу  $MCe(PO_4)_3$ , що інконгруентно плавляться при 970, 870, 880, 892 та 890 °С, відповідно. Температури розкладу наведених сполук свідчать про їх близьку термічну стабільність. Для проведення моделювання характеру міжчасткової взаємодії в розплавах наведених систем, розраховано активності фосфатів лужних металів та триполіфосфату церію в області евтектичних рівноваг. Розрахунки проведено згідно рівняння Шредера:  $\Delta G_i = \Delta S_{плі}(T_{пл} - T_{інп})$ , де  $\Delta S_{плі}$  та  $T_{інп}$ , ентропія та температура плавлення сполуки,  $T_{пл}$  температура плавлення розплаву. Ентропії плавлення метафосфатів лужних металів системах  $MPO_3$  де  $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ , відомі з літератури та становлять: 23,86, 19,2, 16,94, 42,25, 41 Дж/моль×К, відповідно. Для триполіфосфату церію ентропія плавлення розрахована за даними для відповідних оксидів по адитивному закону. Використовуючи дані по температурам топлення розплавів квазібінарних систем розраховано активності метафосфатів лужних металів та триполіфосфату церію. В області евтектичних рівноваг (чистий компонент - розплав) для калій- та рубідійвмісних систем спостерігаються невеликі від'ємні відхилення від закону Рауля. Значення активностей  $MPO_3$  ( $M-Li, Na, K$ ) сольових розплавів розглянутих систем підкоряються закону Рауля. Найменшою міжчастковою взаємодією характеризуються літійвмісні розплави, що обумовлено розмірним фактором (великою різницею атомних радіусів літію та церію). За координатами ліквідусу області рівноваг розплав- $CeP_3O_9$  розраховані активності триполіфосфату церію які проєкстрували на весь концентраційний інтервал та використали для інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Встановили,

що активності компонентів всіх вивчених систем характеризуються великими від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів в середньому концентраційному інтервалі. Для прикладу на рис.2 приведені дані для активностей компонентів в розплавах квазіподвійної системи  $KPO_3-CeP_3O_9$ . На основі одержаних даних розраховано енергії Гіббса змішування розплавів в широкому концентраційному інтервалі (табл.). Мінімуми  $-\Delta G^{\text{надл}}$  припадають на еквіатомні склад всіх вивчених систем. При невеликих перегрівих вище  $T_{\text{плав}}$  спостерігається сильна міжчасткова взаємодія в рідкому стані.

Таблиця

Енергії змішення Гіббса для розплавів систем  $MPO_3-CeP_3O_9$  де  $M$ - Li, Na, K, Rb, Cs,

Система	$LiPO_3-$ $CeP_3O_9$	$NaPO_3-$ $CeP_3O_9$	$KPO_3-$ $CeP_3O_9$	$RbPO_3-$ $CeP_3O_9$	$CsPO_3-$ $CeP_3O_9$
$-\Delta G^{\text{надл}}$ кДж/моль	2,1	6,37	10,37	11,77	8,59
$-\Delta G$ кДж/моль	10,23	14,5	18,5	19,9	16,72

©В.В.Лісняк, В.С.Судацова, М.С.Слободяник, 2000р.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Fe-Nb(Ta,W)

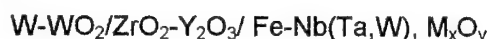
*В. Судавацова, Н.Вовкотруб, В. Кудин*

Киевский университет имени Тараса Шевченко

г.Киев, Украина

Сплавы на основе железа, особенно многокомпонентные, получили широкое применение в различных областях техники. Для совершенствования схем легирования сталей и сварочных проволок, методов получения материалов целесообразно исследовать термодинамические свойства сплавов, близким по составу к сталям.

Впервые методом ЭДС в интервале концентраций  $0,85 < x_{Fe} < 1,0$  при 1854, 1843, 1870 К исследованы активности компонентов в жидких сплавах систем Fe-Nb(Ta,W) с помощью концентрационных цепей вида:



$WO_2$  синтезировали по методике из порошков вольфрама и  $WO_3$ . Равновесные значения ЭДС цепей устанавливались в течение 30 минут и воспроизводились от опыта к опыту с точностью 0,3%. Полученные значения ЭДС и активностей вольфрама в расплавах системы железо-вольфрам при 1870 К приведены ниже:

$x_w$	$E \cdot 10^3, В$	$a_w$	$a_w^*$
0,068	70,8	0,1724	0,1479
0,0188	58,9	0,2317	0,2221
0,0298	44,5	0,3313	0,3098
0,03541	32,1	0,4507	0,4162
0,1209	27,7	0,5027	0,3829

Вычисление активностей вольфрама относительно твердого вольфрама производили согласно известному соглашению:

$$a_W = \exp(-4FE/RT)$$

Пересчет на другое стандартное состояние, а именно жидкий переохлажденный вольфрам, выполняли по уравнению:

$$d \ln a_W / dT = - H_W / RT^2.$$

Установлено, что активности вольфрама сплавов системы Fe–W характеризуются очень большими положительными отклонениями от идеальных растворов, которые с понижением температуры уменьшаются. Полученные нами данные хорошо согласуются с активностями вольфрама, определенных методом эффузии.

Переход от ЭДС этого элемента к элементам с электродами сравнения Nb–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выполнен через G образования этих оксидов.

Диаграммы состояния двойных систем Fe – Nb(Ta) имеют область эвтектического равновесия твердый Nb(Ta)-жидкие растворы. Используя координаты линии ликвидуса вычислили активности, парциальные энтальпии и энтропии смешения Nb и Ta по разработанной нами методике. В системах Fe – Nb(Ta) образуются по одному конгруэнтно плавящему соединению (FeNb, FeTa). Поэтому в области равновесий твердое соединение-жидкий раствор мы использовали усовершенствованный метод Хауффе-Вагнера. Вычисленные и экспериментально установленные активности Nb и Ta хорошо коррелируют между собой. Это дало возможность зависимости  $\ln \gamma_{Ta(Nb)} = f(X_2)$  представить в виде полиномов вида:

$$\ln \gamma_{Ta} = 0,07531 - 0,04076 X_{Fe} + 0,8465 X_{Fe}^2 - 2,7901 X_{Fe}^3$$

$$\ln \gamma_{Nb} = - 0,08853 - 1,2691 X_{Fe} + 0,3068 X_{Fe}^2 + 0,8930 X_{Fe}^3$$

и провести численно-аналитическое интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема. Полученные нами данные приведены ниже:

	Fe-Ta				Fe-Nb			
$x_2$	0,20	0,40	0,60	0,80	0,20	0,40	0,60	0,80
$a_{Fe}$	0,07	0,25	0,55	0,85	0,13	0,29	0,44	0,8
$a_2$	0,82	0,62	0,34	0,17	0,67	0,37	0,19	0,6

Активности железа и ниобия в жидких сплавах этих систем обнаруживают небольшие отрицательные, а активности тантала — знакопеременные отклонения от поведения идеальных растворов, что коррелирует с данными для твердых сплавов. Наблюдается согласие между полученными нами и литературными данными для аналогичной системы Fe-V. Видно, что активности железа в системах Fe – Nb(Ta) проявляют не очень большие отклонения от идеальных растворов.

Для оценки энергии взаимодействия сплавов двойных систем Fe – Nb(Ta, W) и Fe-W-Al изучили термохимические свойства при 1900K методом калориметрии и рассчитали методом Бонье из данных для двойных граничных систем для Fe-Nb(Ta,W)-Al.

Показано, что введение алюминия в расплавы железа вызывает изменения энтальпий смешения в сторону увеличения экзотермических эффектов сплавообразования. Минимум на поверхностях энтальпий смешения всех систем приходится на железо-алюминивые сплавы.

Совокупность полученных термодинамических свойств жидких сплавов систем Fe-Nb(Ta,W), Fe-Nb(Ta,W)-Al свидетельствуют о влиянии различных металлов на активности компонентов и энергетику образования растворов, близких по составу к сталям.

© В. Судавцова, Н.Вовкотруб, В. Кудин, 2000г.



## О МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗАХ В СИСТЕМЕ AL-SI

*В.И. Мазур, А.В. Мазур, А.Ю. Шпортко*

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г.Днепропетровск, Украина

Известно, что в зависимости от предыстории сплава в данной системе с той или иной степенью вероятности могут реализовываться два типа фазовых равновесий: стабильное и/или метастабильное. Типичным и хорошо изученным примером служит система Fe-C. Здесь углеродный компонент образует либо стабильную фазу - графит с ковалентно-поляризационными межатомными связями либо метастабильную фазу - цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), характеризующуюся гетеродесмичными межатомными связями со значительной долей их металлизации.

Система Al-Si в сущности является близким физико-химическим аналогом системы Fe-C: железо и алюминий - типично металлические компоненты, углерод и кремний образуют ковалентные твердые фазы. Поэтому возможность метастабильных фазовых равновесий в системе Al-Si априори не является неожиданной.

Вероятно, впервые метастабильные фазы в системе Al-Si были обнаружены в [1]. В продуктах высокоскоростной кристаллизации эти авторы обнаружили наряду с равновесными  $\alpha$ -Al и  $\beta$ -Si также две неравновесные фазы: пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор и силицид (Al,Si) кубической сингонии с параметром  $a=6,9891\text{\AA}$ , названный X- фазой.

Широкий поиск метастабильных фаз в сплавах системы Al-Si с вариацией концентрации Si от 6 до 40,56%, проведенный в лаборатории авторов К.И.Узловым, вскрыл достаточно сложную

ситуацию. Сплавы, приготовленные из чистых компонентов, при комнатной температуре демонстрировали весьма сложный набор морфологии как первичных, так и эвтектических структур, но неизменно двухфазный ( $\alpha$ +Si) состав. И лишь рентгенофазовый анализ в интервале температур 77 К - 293 К вскрыл закономерности появления, взаимного превращения и последующего распада метастабильных фаз, вызванных повышением температуры исследования. Найдены две новые, ранее неизвестные, фазы: орторомбическая типа силиманита  $\eta$  ( $a=7,4770 \text{ \AA}$ ,  $b=7,663 \text{ \AA}$ ,  $c=5,759 \text{ \AA}$ ) и гексагональная  $\omega$  - фаза ( $a=5,0597 \text{ \AA}$ ,  $c=11,0225 \text{ \AA}$ ). Построена гипотетическая схема диаграммы метастабильных равновесий в системе Al-Si [2]. В связи с этим была поставлена задача изучить закономерности изотермической кристаллизации сплава околоэвтектического состава с примесями железа (мас.%) Al-10,2Si – 0,3Fe. Обнаружены метастабильные эвтектики, фазовый состав которых меняется в зависимости от перегрева: ( $X+\eta$ ) и ( $\alpha+\omega$ ). Интересно, что в присутствии примесного железа метастабильные фазы обнаружили повышенную устойчивость, что позволило проводить рентгеновскую съемку уже при комнатной температуре [3].

В связи с тем, что метастабильные фазы типа силицидов с наибольшей вероятностью встречаются в сплавах заэвтектического состава, в лаборатории авторов были тщательно изучены закономерности образования и распада этих фаз. Методику изотермической кристаллизации усовершенствовали с целью уменьшения времени смены температуры образца от первоначального нагрева до температуры изотермической выдержки. Подтверждено появление  $X$ ,  $\eta$  и  $\omega$  фаз и обнаружена новая, ранее

неизвестная тетрагональная  $\alpha$  - фаза ( $a=3,695 \text{ \AA}$ ,  $c=7,160 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1,937$ ). Уточнена и расширена диаграмма метастабильных равновесий (алюминиевый угол), определены температурно-временные интервалы устойчивости жидкой фазы в субликвидусной области и температурно-временные интервалы плавления метастабильных фаз в зависимости от температуры начального нагрева [4]. В этой работе впервые сделан принципиально важный для понимания кристаллизации силуминов вывод о псевдоморфозе первичных кристаллов кремния в соответствии с морфологией кристаллов распавшихся метастабильных фаз.

Использование Аслановым Х.С. в лаборатории авторов методики трансмиссионной электронной микроскопии и микродифракции тонких быстроохлажденных пленок сплава Al - 18,68Si подтвердило образование в них перечисленных метастабильных фаз и позволило обнаружить новую, ранее неизвестную  $\psi$ -фазу, имеющую тетрагональную решетку с параметрами  $a=4,500 \text{ \AA}$ ,  $c=8,199 \text{ \AA}$ . Перистые кристаллы  $\psi$ -фазы полностью распадались под электронным пучком в течение 4 минут, однако добавки 0,05% Sr заметно повышали ее устойчивость, что позволило провести и обстоятельные рентгеноструктурные исследования, подтвердившие выводы электронной микроскопии [5].

Влияние длительной выдержки при температуре  $20^\circ\text{C}$  на устойчивость метастабильных фаз закаленных пленок сплава Al-10,6Si изучали в лаборатории авторов с помощью оригинальной низкотемпературной камеры рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Показано, что выдержка закаленных пленок в течение 70 мин, 48 часов и 144 часов приводит к распаду пересыщенного твердого ОЦК

раствора и метастабильной  $\eta$  - фазы и уменьшению степени тетрагональности  $\omega$  - фазы [6].

Несмотря на то, что имелись достаточно надежные данные по параметрам решеток метастабильных фаз в системе Al-Si, полученные разными авторами, вопрос о стехиометрии фаз оставался открытым. Это вызывало определенные сомнения относительно корректности построения диаграммы метастабильных фазовых равновесий в исследуемой системе. Важный шаг был сделан Рябовой Н.С. в лаборатории авторов. Она впервые применила для этих целей прямые измерения концентрации Si в силицидных ветвях эвтектических дендритов с помощью волнового и энергетического спектрометров, установленных на приборе "CAMEBAKS", с целью измерения интенсивности рентгеновского излучения при токе зонда  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  А. Результаты рентгеноспектрального микроанализа сопоставляли с данными рентгеноструктурного анализа. Уточнены параметры решеток метастабильных фаз. Найдена новая тетрагональная  $\rho$  - фаза с параметрами решетки  $a = 4,487 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,160 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,45$  [7]. Концентрации метастабильных фаз и их стехиометрические формулы приведены в таблице.

Также уточнена высокотемпературная область диаграммы метастабильных фазовых равновесий в системе Al-Si и нанесены области гомогенности метастабильных фаз (см. рис.).

Таблица

Концентрация и стехиометрия метастабильных промежуточных фаз

Метастабильная промежуточная фаза	Тип кристаллической структуры	Содержание компонентов, ат. %		Вероятная стехиометрическая формула
		Al	Si	
$\chi$	кубическая	91,5-93,0	7,0-8,5	$\text{Al}_6\text{Si}$
$\eta$	ромбическая	82,0-85,0	15,0-18,0	$\text{Al}_4\text{Si}$
$\omega$	гексагональная	68,0-71,0	29,0-32,0	$\text{Al}_7\text{Si}_3$
$\text{æ}$	тетрагональная	61,5-62,5	37,5-38,5	$\text{Al}_{62}\text{Si}_{38}$
$\psi$	тетрагональная	55,0-58,0	42,0-45,0	$\text{Al}_3\text{Si}_2$
$\rho$	тетрагональная	48,0-49,0	51,0-52,0	$\text{Al Si}$

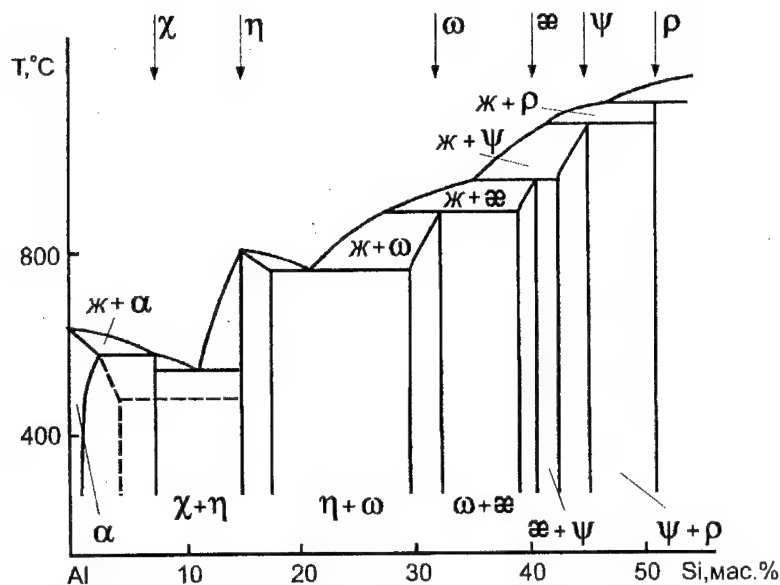


Рис. Гипотетическая диаграмма метастабильных фазовых равновесий в системе Al-Si

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнерева А.К., Салли И.В. Об образовании пересыщенных твердых растворов в системах Al-Si и Al-Ge. – Известия АН СССР: Неорганические материалы, 1970, т.6, №10, с.1867-1868.
2. Мазур В.И., Куцова В.З., Узлов К.И. Структурообразование в силуминах при высокоскоростной кристаллизации. – Митом, 1985, №3, с.50-56.
3. Таран Ю.Н., Мазур В.И., Иванцова Н.О. Влияние температуры перегрева расплава на микроскопическую кинетику изотермической кристаллизации доэвтектического силумина. - Расплавы, 1987, т.1, вып.3, с. 118-121.
4. Мазур В.И., Мазур А.В. Влияние температурной обработки расплава на образование и распад метастабильных фаз при затвердевании заэвтектического силумина. – Расплавы, 1990, №3, с. 71-79.
5. Асланов Х.С. Разработка технологических принципов литья модифицированных силуминов на основе закономерностей кинетики структурообразования в силуминах при кристаллизации и в твердом состоянии. Дис. канд. тех. наук, Днепропетровск, 1988, 197с.
6. Шпортко А.Ю., Мазур В.И., Руфанов Ю.Г. Распад метастабильных фаз в закаленных пленках сплава Al -10,6Si. Научные труды Международной конференция " Эвтектика - IV ", Днепропетровск, 24-26.06.97г., с. 126-127.
7. Рябова Н.С. Закономерности фазовых равновесий и фазовых переходов в эвтектических Al-Si сплавах. Дис. канд. тех. наук, Днепропетровск. 1997, 113с.

© В.И. Мазур, А.В. Мазур, А.Ю. Шпортко, 2000г.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИК В СИСТЕМАХ****AL-Zn-Ca (Sr, Ba)**

*И.Н. Ганиев<sup>а</sup>, Х.М. Назаров<sup>а</sup>, М.М. Хакдодов<sup>б</sup>, Н.И. Ганиева<sup>а</sup>*

а) Институт химии им.В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

б) Институт промышленности Республики Таджикистан

г. Душанбе, Республика Таджикистан

Диаграммы состояния систем Al-Zn-Me (где Me -Ca, Sr или Ba) построены с привлечением рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного методов исследования. В системах обнаружены шесть тройных соединений составов  $\text{MeAl}_2\text{Zn}_2$  и  $\text{MeAlZn}$ , находящихся в равновесии между собой и с интерметаллидами боковых систем. В области 0-33,3 ат.% Ca, Sr и Ba установлены следующие двухфазовые равновесия:  $\text{Zn-MeAl}_2$ ,  $\text{MeAl}_2\text{-MeZn}_2$ ,  $\text{Zn-MeAlZn}$ ,  $\text{MeAlZn-MeAl}_2\text{Zn}_2$ ,  $\text{MeAlZn-MeZn}_{13}$ ,  $\text{MeAl}_2\text{Zn}_2\text{-MeAl}_4$ ,  $\text{Zn-MeAl}_4$ , часть из которых являются квазибинарными.

Разрезы  $\text{MeAlZn-MeAl}_2\text{Zn}_2$ ,  $\text{MeZn}_2\text{-MeAlZn}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{-CaAlZn}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Zn}_2\text{-CaAl}_2$ ,  $\text{CaAlZn-CaZn}_5$ ,  $\text{CaZn}_{11}\text{-CaAlZn}$ ,  $\text{MeAlZn-MeZn}_{13}$ ,  $\text{MeAl}_2\text{Zn}_2\text{-MeAl}_4$ , относятся к системам эвтектического типа. Эвтектическое превращение в системе  $\text{MeAl}_2\text{Zn}_2\text{-MeAlZn}$  протекает по реакции  $\text{Ж} \leftrightarrow \text{MeAl}_2\text{Zn}_2 + \text{MeAlZn}$ . Температура эвтектического превращения в системах  $\text{MeAlZn-MeAl}_2\text{Zn}_2$  и  $\text{MeAlZn-MeZn}_2$  при увеличении заряда ядра Ca, Sr и Ba растет, а в двойных системах  $\text{MeAlZn-MeZn}_{13}$ ,  $\text{MeAl}_2\text{Zn}_2\text{-MeAl}_4$  наблюдается обратная зависимость. Координаты эвтектических превращений приведены в таблице.

Металлографический анализ сплавов разреза  $\text{CaAl}_2\text{Zn}_2\text{-CaAl}_2$  показал во всем диапазоне концентраций наличие двух структурных составляющих – первично закристаллизовавшихся пластин фазы  $\text{CaAl}_2\text{Zn}_2$  и  $\text{CaAl}_2$  на фоне эвтектики ( $\text{CaAl}_2\text{Zn}_2 + \text{CaAl}_2$ ). Температура

эвтектической точки составляет 983K. Разрез  $\text{CaZn}_5\text{--CaAlZn}$  также представляет собой квазибинарную систему эвтектического типа. Эвтектика образуется при соотношении компонентов 46 мол %  $\text{CaZn}_5$  и 54 мол. %  $\text{CaAlZn}$  и плавится при 653K (темная фаза). Микроструктура доэвтектического сплава содержит зерна первично закристаллизовавшегося соединения  $\text{CaAlZn}$  в окружении эвтектики ( $\text{CaAlZn}+\text{CaZn}_5$ ), а в заэвтектическом сплаве состоит из первично выпавших кристаллов соединения  $\text{CaZn}_5$  и эвтектики.

На кривых охлаждения всех исследованных сплавов разреза  $\text{CaAl}_2\text{--CaAlZn}$  обнаружен тепловой эффект, связанный с неинвариантным превращением при температуре 1123K. Состав эвтектической точки – 51,5 ат.% Al, 15,2 ат.% Zn и 33,3 ат.% Ca.

Металлографическое исследование сплавов квазибинарного разреза  $\text{CaZn}_{11}\text{--CaAlZn}$  свидетельствует о том, что во всем диапазоне концентраций структура состоит из двух фаз – первичных кристаллов соединений  $\text{CaZn}_{11}$  и  $\text{CaAlZn}$  и эвтектики, которая имеет игольчатую структуру. Температура неинвариантного превращения составляет 883K, состав эвтектики 32 мол.%  $\text{CaAlZn}$  и 68 мол %  $\text{CaZn}_{11}$ .

Из изученных эвтектических сплавов, самым легкоплавким является эвтектикий сплав состава: 7,6 ат.%Al; 59,1 ат. % Zn и 33,3 ат. %Ca, который плавится при 648 K.

Растворимость тройного интерметаллида  $\text{CaAlZn}$  в соединении  $\text{CaZn}_2$  при эвтектикой температуре незначительна, и продолжает уменьшаться с понижением температуры. Микроструктуры сплавов квазибинарного разреза  $\text{CaAlZn--CaAlZn}_2$  подтверждают результаты термического анализа. Для микроструктуры сплавов характерны также две структурные составляющие - первичные выделения  $\text{CaAlZn}$  (темные зерна), либо  $\text{CaZn}_2$  (светлые пластины) и эвтектика ( $\text{CaAlZn} + \text{CaZn}_2$ ).



Координаты невариантных равновесий квазибинарных  
эвтектических сечений тройных систем Al – Zn – Me

Квазиби- нарная система	Равновесие	Состав эвтектики, ат. %			Темпера- тура невариан- тного равнове- сия, К
		Al	Zn	Me	
CaAlZn- CaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	Ж ↔ CaAlZn + CaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	36,4	36,4	27,2	923
SrAlZn- SrAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	Ж ↔ SrAlZn + SrAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	38,0	38,0	24,0	928
BaAlZn – BaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	Ж ↔ BaAlZn + BaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	38,4	38,4	23,2	1033
CaAlZn- CaZn <sub>11</sub>	Ж ↔ CaAlZn + CaZn <sub>11</sub>	11,6	72,8	15,6	883
SrAlZn- SrZn <sub>13</sub>	Ж ↔ SrAlZn + SrZn <sub>13</sub>	21,6	54,4	24,0	873
BaAlZn- BaZn <sub>11</sub>	Ж ↔ BaAlZn + BaZn <sub>13</sub>	10,0	76,0	14,0	763
CaAlZn- CaZn <sub>2</sub>	Ж ↔ CaAlZn + CaZn <sub>2</sub>	7,6	59,1	33,3	648
SrAlIn- SrZn <sub>2</sub>	Ж ↔ SrAlZn + SrZn <sub>2</sub>	5,2	61,5	33,3	653
BaAlZn – BaZn <sub>2</sub>	Ж ↔ BaAlZn + BaZn <sub>2</sub>	13,3	53,4	33,3	943
CaAlZn- CaAl <sub>2</sub>	Ж ↔ CaAlZn + CaAl <sub>2</sub>	51,5	15,2	33,3	1123
CaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> - CaAl <sub>2</sub>	Ж ↔ CaAl <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> + CaAl <sub>2</sub>	48,8	24,8	26,4	983

©И.Н.Ганиев, Х.М. Назаров, М.М. Хакдодов, Н.И. Ганиева, 2000г.

**АТОМНАЯ СТРУКТУРА  
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ  
РАСПЛАВОВ**

**ATOMIC STRUCTURE OF  
EUTECTIC MELTS**

## МЕЖСТРУКТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

И.А.Новохатский<sup>а</sup>, Б.Ф.Белов<sup>б</sup>, В.З.Кисунько<sup>с</sup>, А.И.Погорелов<sup>с</sup>

а)ОГПУ, г.Одесса, Украина

б)ИПМ НАНУ, г.Макеевка, Украина

с)ДониЦМ, г.Донецк, Украина

С целью выяснения природы химической микронеоднородности в металлических жидкостях изучено поведение атомов второго компонента, вводимых в расплавы чистых металлов. Несоразмерно большие эффекты и специфичность влияния малых добавок на объемные свойства жидких металлов, на несколько порядков превышающие их возможные аддитивные вклады, позволяют допускать неравномерность распределения атомов добавок между структурными составляющими / кластерами и разупорядоченной зоной / жидкости - явление внутренней адсорбции в расплавах.

Межструктурное распределение в бинарных разбавленных расплавах количественно может быть задано специальным коэффициентом  $K_\psi$  / распределения

$$K_\psi = \frac{(C_2)_{\text{раз}}}{(C_2)_{\text{кл}}}$$

где  $(C_2)_{\text{раз}}$  и  $(C_2)_{\text{кл}}$  - концентрации разупорядоченной зоны и кластеров жидкости соответственно. При  $K_\psi / > 1$  добавки относятся к горофильным, при  $K_\psi / < 1$  - к горофобным, в случае  $K_\psi / = 1$  добавки являются инактивными. Энергетическими стимулами для распределения примесных частиц между структурными

составляющими жидкой фазы являются различия в парциальных энергиях взаимодействия разноименных частиц в разупорядоченной зоне и кластерах.

Разработаны количественные критерии для определения типа межструктурного распределения добавок: по данным диффузных характеристик, по величинам коэффициентов распределения добавки в системе "кристалл-расплав" и с использованием диаграмм фазовых равновесий. Предполагаемые методы тестирования добавок к жидким железу, алюминию и меди достаточны просты, дают хорошее совпадение результатов и могут быть использованы при анализе характера распределения малых примесей в расплавах.

Выполнена экспериментальная проверка расчетных методов тестирования межструктурного распределения путем использования эффекта искажения структуры расплава в пристеночной зоне образцов в капиллярах из-за кластерной адсорбции. С помощью рентгеноспектрального микрозонда в закаленных из жидкого состояния образцах анализировались распределение добавки у стенок капилляра и в его центре. Существенное уменьшение концентрации хрома в образцах Fe-Cr вблизи капилляра при положительной кластерной адсорбции на межфазной границе "Fe<sub>ж</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" свидетельствует об его гомофильности в жидком железе. Показано, что с ростом температуры величина эффекта межструктурного распределения добавки уменьшается, что свидетельствует о существенном разупорядочении расплава и более равномерном распределении примеси в объеме расплава.

Разработаны методы экспериментального определения концентрационных границ областей трехструктурных расплавов с использованием фазовых диаграмм и изотерм физико-химических свойств расплавов в области малых содержаний второго

компонента. Второй метод апробирован на расплавах систем Al-Mg, Al-Cd, Al-Fe, Al-Sr, Al-Bi, Al-Sb (см.таблицу).

Система	t °C	Св, рас. %		
		по v	по d	Среднее значение
Al-Mg	675	0,4	-	-
	750	0,5	0,5	0,50
	825	0,6	-	-
	900	0,7	-	-
Al-Cd	675	0,090	-	-
	750	0,095	0,090	0,0925
	825	0,100	-	-
	900	0,105	-	-
Al-Fe	675	0,175	-	-
	750	0,180	0,260	0,22
	825	0,190	-	-
	900	0,195	-	-
Al-Sr	750	0,055	0,065	0,060
Al-Bi	750	0,015	0,023	0,019
Al-Sb	750	0,10	0,06	0,08

Установлено, что малые добавки второго компонента не изменяют в существенной степени соотношение относительных долей структурных составляющих в жидких металлах - растворителях, а эффект их влияния проявляется, в основном, в воздействии на парциальные свойства структурных составляющих жидкостей.

© И.А.Новохатский, Б.Ф.Белов, В.З.Кисунько, А.И.Погорелов, 2000г.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE EUTECTIC Sn-Pb LIQUID ALLOY

*U.Dahlborg<sup>a</sup>, M.Calvo-Dahlborg<sup>a</sup>, P.S.Popel<sup>b</sup> and V.E.Sidorov<sup>b</sup>*

a) Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques, CNRS  
UMR 7584, Ecole des Mines, 54042 Nancy Cedex, France

b) Ural State Pedagogical Institute, Cosmonavtov  
Ave.26,620119,Ekaterinburg, Russia

The possibility of structural changes occurring in metallic melts has been discussed since long time and was recently confirmed in theoretical model calculations [1]. It was shown that after melting a microheterogeneous melt is formed which can be considered as a metastable non-equilibrium microsuspension of disperse particles, enriched in one of the components, surrounded by a molten matrix of different composition. These particles are thus inherited from the initial material. When heating the melt to a temperature, which is characteristic for its composition, the thermodynamic equilibrium between the particles and the melt matrix is destroyed and the system irreversibly transforms into a true solution state, thermodynamically stable at all above-liquidus temperatures. This transformation may be sharp but can also take place via several steps even in simple binary systems [2].

In order to get a more direct evidence of the existence of "particles" of different sizes in molten alloys, experimental investigations of a Sn-Pb melt have been undertaken. Because of its simple eutectic phase diagram, Sn-Pb can be regarded as a model system from which general conclusions on the microstructure of metallic melts may be drawn.

A series of density measurements was thus carried out on the eutectic alloy Sn<sub>73,9</sub> Pb<sub>26,1</sub> [3]. The sample was melted at a temperature considerably exceeding the eutectic point,  $T_e = 183^\circ\text{C}$ . After relaxation the density-temperature dependence was determined on cooling. No

peculiarities were registered for the density curve,  $\rho(T)$ , for temperatures down to  $T_e$ . The situation completely changes after crystallization of the sample and its remelting. On reheating the alloy, irregularities are observed and a dissolution and branching temperature,  $T_d$  and  $T_b$ , can be defined. At temperatures higher than the dissolution point,  $T_d$ , the values of the measured values of the density start to decrease. At temperatures higher than the branching point,  $T_b$ , the measured values of the density agree with the ones obtained on the first cooling as well as with those measured during subsequent thermal cycling of the melt.  $T_d$  has been attributed to the start of the dissolution of the microheterogeneities inherited from the initial ingot and  $T_b$  to the point where the melt has reached the state of true solution, i.e. totally mixed. For  $\text{Sn}_{73.9}\text{Pb}_{26.1}$ ,  $T_d$  is at about  $400^\circ\text{C}$  and  $T_b$  about  $750^\circ\text{C}$ .

In order to get a more substantial estimation of the sizes of the inhomogeneities, small angle neutron scattering experiments were performed at five temperature in one cycle, during heating at 250, 350 and  $650^\circ\text{C}$  and during cooling at 350 and  $250^\circ\text{C}$  [3]. The signal is at all temperatures quite strong and it unambiguously shows that the sample contains "particles" with a very wide size distribution. By "particles" is meant regions in the liquid having a different composition than the environment. From the shape of the measured curves it is concluded that at least two different kinds of particles with different size distribution are present in the melt. The total intensity can be described by a sum of two independent contributions, below denoted "particle set (1)" (large particles) and "particle set (2)" (small particles). The following conclusions can be drawn:

- i) The composition of particle set (1) is only slightly affected by the heat treatment of the melt.
- ii) The composition of particle set (2) is unaffected by the heat treatment but it is irreversibly changing size during the heat treatment. Assuming

that the particles have spherical shape the average particle radius is decreasing from about 11Å at 250°C to about 9Å at 650°C. The cooling from 650°C does not affect the particle size.

iii) The number of particles of both sets is decreasing during heating and no recombination is taking place during the subsequent cooling.

The results confirm that molten liquid metallic alloys during heating undergo a number of structural transformations ranging from an initial microheterogeneous state to a true solution state. It is conjectured that the observed effects would have been even more accentuated if higher temperatures, i.e. above  $T_b=750^\circ\text{C}$ , would have been reached in the SANS investigations.

#### References

1. P.S.Popel, O.A.Chikova and V.M.Matveev, High.Temp.Mat.Proc. 4 (1995) 219, and references therein.
  2. P.S.Popel and V.E.Sidorov, Mat.Sci.Eng. A226-228 (1997) 237.
  3. V.E.Sidorov, M.Calvo-Dahlborg, U.Dahlborg, P.S.Popel and S.Chernoborodova, J.Mat.Sci.,in press.
- © U.Dahlborg , M.Calvo-Dahlborg, P.S.Popel and V.E.Sidorov, 2000r.



ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРНОЙ  
СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА НА  
КИНЕТИКУ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

INFLUENCE OF CLUSTER  
STRUCTURE OF MELTS ON  
THE KINETICS OF EUTECTIC  
SOLIDIFICATION

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛУМИНОВ

*Е.Е.Барышев, Т.К.Костина, Г.В.Тягунов, Б.А.Баум*

Уральский государственный технический университет  
г.Екатеринбург, Россия

Промышленные литейные алюминиевые сплавы должны обладать высокими эксплуатационными и специальными физическими свойствами. Известно, что одним из эффективных способов улучшения структуры и повышения свойств металлических материалов является предварительная подготовка их расплавов к кристаллизации. Для этого необходимо изучение температурных зависимостей структуры и физических свойств жидкого металла, взаимосвязи структуры и свойств жидкого и твердого состояний, процесса кристаллизации.

Для исследования выбраны промышленные сплавы на основе системы алюминий - кремний: АЛ32, АЛ30 и АК21, соответственно доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов.

Политермы кинематической вязкости изученных силуминов подобны и имеют вид, характерный для алюминиевых сплавов. Нагрев расплава приводит к монотонному снижению значений его вязкости. При этом незначительный перегрев расплава выше температуры ликвидус не дает гистерезиса политерм  $\nu(t)$  при нагреве и охлаждении. При увеличении перерева на зависимости  $\nu(t)$  наблюдается излом. Температуру, соответствующую появлению излома, обозначим как  $t_{a1}$ . Последующее охлаждение приводит к ветвлению политерм. При этом вблизи некоторой температуры, названной  $t_{a2}$ , вязкость скачкообразно увеличивается и вплоть до кристаллизации имеет меньшие значения, чем при нагреве.

Аномалии на политемах вязкости и гистерезис свидетельствуют о наличии структурных превращений в жидком сплаве. Сравнение политем  $\nu$  жидких сплавов АЛ32, АЛ30 и АК21 позволило выявить температурные интервалы структурных превращений в них при нагреве ( $t_{a1}$ ) и охлаждении ( $t_{a2}$ ).

Процесс затвердевания сплавов изучен методом ДТА. Анализ полученных результатов показал, что состав сплава определяет процесс кристаллизации. По характеру затвердевания изученные сплавы можно разделить на 2 группы. К первой относятся доэвтектический сплав АЛ32 и заэвтектический сплав АК21; ко второй группе – эвтектический сплав АЛ30.

При затвердевании сплавов первой группы наблюдаются два фазовых превращения. Кристаллизация начинается с выделения первичной фазы (для сплава АЛ32 это твердый раствор на основе алюминия, для сплава АК21 – первичный кремний) и заканчивается формированием эвтектики. Сложный вид максимума на кривых ДТА с наплывами как на правой, так и на левой ветвях свидетельствует о формировании нескольких типов эвтектик. Можно предположить, что основной пик на кривой ДТА дает эвтектика на основе алюминия и кремния, а наплывы – эвтектики на базе алюминия и интерметаллидных фаз  $(\text{FeMnCu})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ ,  $\text{FeSiAl}_5$ ,  $\text{CuAl}_2$ .

Затвердевание сплавов второй группы происходит по более простому механизму. В связи с тем, что химический состав сплава АЛ30 близок к эвтектическому, наблюдается только эвтектическое превращение. Также как и в сплавах АЛ32 и АК21, в сплаве АЛ30 выделяется несколько типов эвтектик.

Обобщая результаты анализа кривых ДТА для всех трех сплавов отметим, что предварительный нагрев расплава выше  $t_{a1}$  приводит к сужению температурного интервала кристаллизации, а в

случае до- и заэвтектических сплавов сопровождается уменьшением температурного интервала выделения первичной фазы.

Рассмотрим, каким образом состояние расплава может влиять на процессы структурообразования при кристаллизации, например, в сплаве АЛ30. Сразу после расплавления в жидком металле существуют микрогруппировки, наследующие черты твердых фаз. Это могут быть области с ближним порядком, подобным алюминию, микрогруппировки на базе кремния и интерметаллидов. Кристаллизация сплава АЛ30 начинается с выделения эвтектики. Базовой фазой в эвтектической системе алюминий – кремний являются кристаллы кремния, и кристаллизация начинается с образования зародышей кремния. Можно полагать, что существовавшие в расплаве неравновесные микрогруппировки кремния при определенных температурах ( $t_0$ ) являются зародышами кристаллизации и инициируют эвтектическое превращение.

С повышением температуры нагрева расплава выше  $t_{a1}$  происходит необратимый распад неравновесных микрогруппировок. При последующем охлаждении в равновесном расплаве возникают микрогруппировки несколько иного состава, строения и размеров. Как правило, в таком расплаве формируются микрогруппировки меньшего размера. Кроме того, кластеры на основе кремния, по-видимому, уже не могут напрямую служить зародышами кристаллизации, так как их строение отличается от структуры кристаллического кремния, и требуется перестройка их ближнего порядка. В результате температура образования эвтектики алюминий – кремний понижается, что и наблюдается на опыте. Высказанные предположения применимы и для других силуминов.

© Е.Е.Барышев, Т.К.Костина, Г.В.Тягунов, Б.А.Баум, 2000г.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

*А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев, Б.А. Баум, Т.К. Костина*

Уральский государственный технический университет  
г.Екатеринбург, Россия

Важный резерв улучшения служебных характеристик жаропрочных никелевых сплавов заложен в подготовке их расплавов к процессу кристаллизации. Известно, что чем выше степень равновесности расплава перед кристаллизацией, тем выше и стабильнее качество литых изделий. Целью настоящей работы является изучение влияния температурной обработки расплава на процесс кристаллизации жаропрочных сплавов ЖС36 и ЖС6У.

Ранее в наших работах [1,2] были изучены температурные зависимости физических свойств сплавов ЖС36 и ЖС6У в жидком состоянии и определены температурные интервалы перехода расплавов в гомогенное и микрооднородное состояние. Для сплава ЖС36 этот интервал был  $(1550-1800)^{\circ}\text{C}$ , а для сплава ЖС6У  $(1450-1670)^{\circ}\text{C}$ .

Методом дифференциального термического анализа изучалось влияние состояния расплавов исследуемых жаропрочных никелевых сплавов на процесс их кристаллизации и температуры фазовых превращений. Анализ ДТА-кривых охлаждения образцов сплавов ЖС36 и ЖС6У, нагретых в жидком состоянии до разных температур, позволяет установить температуру ликвидус ( $t_L, ^{\circ}\text{C}$ ), температуры начала образования карбидов типа MC ( $t_{MC}, ^{\circ}\text{C}$ ) и эвтектики на основе  $\gamma+\gamma'$  ( $t_3, ^{\circ}\text{C}$ ), температуру солидус ( $t_S, ^{\circ}\text{C}$ ) и температуру начала выделения вторичной  $\gamma'$ -фазы ( $t_{\text{sol}}, ^{\circ}\text{C}$ ).

На рис.1А показаны зависимости  $t_L$ ,  $t_3$ ,  $t_S$ ,  $t_{\text{sol}}$  от температуры максимального нагрева расплава ( $t_{\text{max}}, ^{\circ}\text{C}$ ) сплава ЖС36. Следует

заметить, что при температуре максимального нагрева расплава, которая соответствует температуре конца превращений в жидком состоянии, фиксируется максимум переохлаждения, наиболее низкие значения температур ликвидус и солидус и минимальный температурный интервал кристаллизации.

Кроме того, после нагрева расплава в интервал температур  $(1550-1800)^{\circ}\text{C}$ , на кривой ДТА при последующей кристаллизации не обнаружен термический эффект, связанный с эвтектической реакцией. Если же нагрев расплава не совпадал с температурным диапазоном превращений, то температура выделения эвтектики на ДТА-кривой фиксировалась. Это подтверждает предположения, выдвинутые нами ранее [1,2], о том, что нагрев до этих температур переводит расплав в гомогенное, микрооднородное, равновесное состояние. Это приводит к понижению температуры ликвидуса сплава, уменьшению интервала кристаллизации, а также повышению степени переохлаждения расплава перед кристаллизацией.

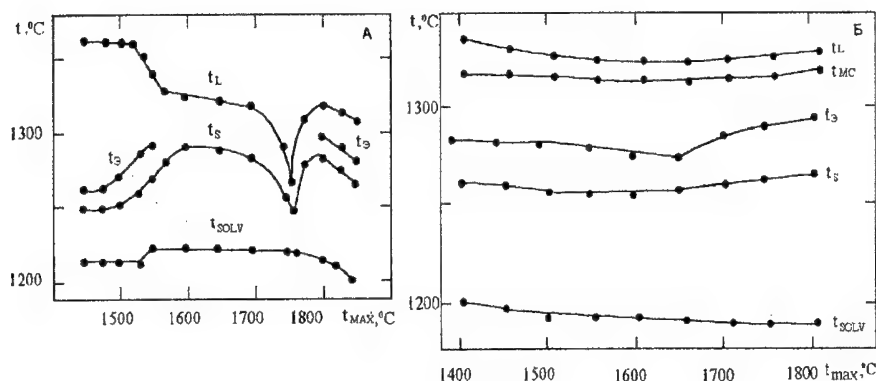


Рис.1. Влияние температуры максимального нагрева расплава на температуры фазовых превращений при кристаллизации изучаемых жаропрочных сплавов, А – ЖС36; Б – ЖС6У.

Рассмотрим влияние температуры нагрева расплава на изменение параметров кристаллизации сплава ЖС6У. Повышение температуры нагрева расплава практически не изменяет его переохлаждения при кристаллизации. Вместе с тем, увеличение  $t_{\max}$  постепенно сужает интервал кристаллизации за счет некоторого повышения температуры солидус (рис.1Б). При нагреве расплава до температуры окончания структурных превращений в жидком состоянии фиксируется минимальный интервал кристаллизации. Дальнейшее увеличение температуры максимального нагрева расплава уже не изменяет его. Также после нагрева до этой температуры повышается температура начала образования эвтектики, а температура начала выделения карбидов максимально приближена к  $t_L$ .

Таким образом показано, что повышение температуры нагрева расплавов жаропрочных никелевых сплавов приводит к увеличению величины их переохлаждения при кристаллизации, при этом уменьшается температура ликвидус, сужается интервал кристаллизации и повышается температура выделения основной упрочняющей  $\gamma'$ - фазы. Максимальное переохлаждение, наиболее низкая температура ликвидус и самый узкий интервал кристаллизации возникают при затвердевании, если расплав был предварительно нагрет до температур конца структурных изменений и перед началом кристаллизации имел равновесное и микрооднородное состояние, что в наилучшей степени повлияло на ход процесса затвердевания металла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Удельное электросопротивление жидких жаропрочных сплавов / А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев и др.// Расплавы.1996. №6. С. 23-28.
2. Влияние углерода на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖС6У в жидком и твердом состоянии/ Е.Е. Барышев, Б.А. Баум и др.// Расплавы.1997. №4. С. 32-36.

© А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев, Б.А. Баум, Т.К. Костина, 2000г.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ СПЛАВОВ Al-Co

Е. В. Рожицина<sup>а</sup>, О. А. Чикова<sup>а</sup>, П. С. Попель<sup>а</sup>, И. Г. Бродова<sup>б</sup>

а) Уральский государственный педагогический университет  
г.Екатеринбург, Россия.

б) Уральское отделение РАН, институт физики металлов  
г.Екатеринбург, Россия.

Интерес исследователей к сплавам системы Al-Co с составом близким к эвтектическому - Al-1вес.%Co объясняется их возрастающей технической значимостью. Известно, например, что введение в алюминий кобальта повышает прочность и упругость сплавов. Для определения оптимального режима выплавки указанных расплавов актуальна информация о структурном состоянии жидкого и твердого металла и их взаимосвязи.

Авторами настоящей работы в качестве структурно-чувствительной характеристики расплавов Al-Co выбрана вязкость. Проведено вискозиметрическое исследование жидких сплавов системы Al-Co с содержанием Co 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0 и 10,0 вес.%, а также изучение влияния перегрева расплава на микроструктуру литого металла.

Вязкость измерялась методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Все опыты проводились при разрежении ниже 1 Па. Сплавы предварительно готовились путем перегрева над ликвидусом на 100-150<sup>0</sup>С в индукционной печи. Исходными материалами при шихтовке служили алюминий марки А-999 и кобальт марки К-0 с содержанием основного компонента 99,98%. Непосредственно перед измерением вязкости в установке образец нагревался до 900<sup>0</sup>С с целью удаления оксидной пленки.



Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 30 минут. Случайная погрешность определения вязкости не превышала 3%.

Сравнительный металлографический анализ микроструктур проводился традиционными методами. Влияние температуры нагрева расплава на структуру твердой фазы было изучено на примере трех образцов, имеющих разные химические составы – 0,5; 1,0 и 10 вес.% Co и относящихся к сплавам доэвтектического, эвтектического и заэвтектического типов, соответственно. Все образцы были закристаллизованы при одной скорости охлаждения – в тигле вискозиметра, температура нагрева расплава составляла  $t_{\text{л}}+100^{\circ}\text{C}$  и  $t_{\text{л}}+1100^{\circ}\text{C}$ .

В результате вискозиметрического исследования Al-Co обнаружено ветвление политерм нагрева и охлаждения для образцов доэвтектических составов. Начало высокотемпературного совпадающего участка политерм отвечает интервалу температур  $980^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ . Отмечен излом на температурных зависимостях вязкости расплавов эвтектического и заэвтектических составов, соответствующий увеличению примерно в два раза энергии активации вязкого течения вблизи  $950^{\circ}\text{C}$ .

Влияние перегрева расплава на структурообразование изученных образцов обнаружено на доэвтектическом составе. В частности, после перегрева уменьшилось количество псевдопервичных кристаллов алюминида кобальта ликвационного происхождения и стала более дисперсной структура эвтектики. В структурах сплавов эвтектического и заэвтектического составов изменений практически не обнаружено. Отмечено лишь, что после перегрева более предпочтительной формой роста кристаллов алюминида кобальта становится округлая форма, а сами кристаллы

приобретают дефектное строение и содержат множество трещин и пор.

Авторы обсуждают полученные результаты с позиций коллоидной модели микрогетерогенного строения расплавов. Согласно этим представлениям, при плавлении двухфазного слитка образуется расплав, состоящий из дисперсных частиц и дисперсионной среды различных химических составов. Согласно стабильной диаграмме состояния системы Al-Co при плавлении изученных образцов эти фазы образуются как на основе первичных и эвтектических кристаллов альфа-фазы, так и на основе интерметаллида  $Al_9Co_2$ . В пользу этой гипотезы свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам, плотности, вязкости и поверхностному натяжению расплавов системы Al-Co. Ветвление политерм вязкости в опытах с расплавами доэвтектических составов можно связать с необратимым разрушением дисперсных частиц, образованных на основе первичных кристаллов альфа-фазы. В результате этого процесса, по-видимому, возросло переохлаждение на фронте кристаллизации, что и привело к указанным выше изменениям литой структуры. Изломы на политермах вязкости, отмеченные вблизи точки плавления интерметаллида  $Al_9Co_2$  в опытах с образцами эвтектического и заэвтектического составов, при отсутствии ветвления кривых нагрева и охлаждения могут быть вызваны обратимыми структурными изменениями, происходящими при нагреве с частицами, близкими по составу к указанному интерметаллиду. Вследствие их обратимости не наблюдается различий микроструктур образцов эвтектического и заэвтектических составов, выплавленных при различном перегреве над ликвидусом.

©Е. В. Рожицина, О. А. Чикова, П. С. Попель, И. Г. Бродова, 2000г.

**ANOMALIES OF MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF  
Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub> EUTECTIC AMORPHOUS ALLOY CAUSED BY SPECIAL  
ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURES OF ITS NANOCLUSTERS**

*V. Bengus<sup>a</sup>, A. Beznosov<sup>a</sup>, V. Desnenko<sup>a</sup>, P. Duhaj<sup>b</sup>, V. Eremenko<sup>a</sup>,  
E. Fertman<sup>a</sup>, E. Tabachnikova<sup>a</sup>*

a) B. Verkin Inst. for Low Temperature Physics & Engineering of NASU,  
Kharkov, 61164, Ukraine

b) Institute of Physics of SAS, 84228, Bratislava, Slovakia

**INTRODUCTION**

The main property of an eutectic melt - its least temperature of solidification in comparison with nearby compositions - evidences the maximum stability of liquid state of eutectic alloys regarding crystallization. In the framework of notions on tetrahedrally coordinated nanoclusters of metallic melts [1, 2] this indicates the highest average binding energy per atom of eutectic nanoclusters in comparison with noneutectic ones [3] and must result in extremum in "composition-properties" plots at the eutectic composition [4]. Such extremum have been really detected, e.g. for the Fe-B melt [3, 5].

Knowledge of the atomic structure and properties of tetrahedrally coordinated eutectic nanoclusters is of a key importance for the further development of materials science and physics of eutectic alloys. Such knowledge could be obtained experimentally by the study of atomic structure not only of a liquid state but also of amorphous alloys which inherit nanoclusters of the melt under its rapid quenching [6]. But existing methods of the structural analysis give mainly averaged information (radial distribution functions) about structure of non-crystalline solids and so far are ineffective for establishing precise atomic structure of nanoclusters in amorphous alloys [7].

At the same time according to the hypothesis of W. Hume-Rothery and E. Anderson eutectic nanoclusters in binary metallic alloys

are noncrystalline aggregates of icosahedra that have been effectively explained definiteness of compositions of liquid binary eutectics in nature [8]. Indirect information about atomic structures of these eutectic tetrahedrally coordinated nanoclusters can be obtained from the analysis of "composition-properties" diagrams of amorphous alloys that may give criteria [9] for choosing probable geometric models of the nanoclusters. It is worth noting that similar to the best stability of eutectic melts regarding crystallization under cooling, eutectic amorphous alloys has the best stability regarding the crystallization under heating (e.g. in the Fe-B amorphous alloys it is evidenced by measurements both of the crystallization temperature [10] and of the activation energy [11]).

This paper up-dates anomalies of mechanical and physical properties of the  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  eutectic amorphous alloy considered to be a consequence of the highest binding energy per atom of its nanoclusters (and the most disordered intercluster boundaries [12]) and demonstrates new observations of the anomalies in the Fe-B amorphous alloy system at the eutectic composition which evidence the most stability of atomic and electronic structures of nanoclusters in the  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  eutectic amorphous alloy.

## MATERIALS AND METHODS

$\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  ( $x = 14, 16, 17, 20$ ) amorphous alloys were manufactured by planar flow casting [13] as 6 mm width ribbons with nearly 30  $\mu\text{m}$  thickness. Concentration dependences of numerous properties of these ribbons were studied: the critical shear stress  $\sigma_f$  in tension - according to the methods described in [13], low temperature thermal expansion  $\alpha$  (according the method described in [14]), light ( $sp$ ) conduction electrons density  $n_0$  (was obtained from the measurement of surface and volume energy-loss functions  $L_{s,v}$  in the three-parameter Drude model through the Eq. (1) for plasma frequency  $\omega_p$

$$n_0 = m \omega_p^2 / 4 \pi e^2, \quad (1)$$

$m$ ,  $e$  - the electron mass and charge accordingly) - with an optical ellipsometry technique (in the spectral range 0.5-4.2 eV) for chemically polished (just before optical study) ribbon surfaces [9], saturation magnetization  $M_s$  and g-factor - from the ferromagnetic resonance measurements [13], initial and maximum magnetic permeabilities  $\mu_0$  and  $\mu_{max}$ , effective magnetic susceptibility  $\chi$ , and the stress sensitivity of some magnetic characteristics under uniaxial tension and compression (in an elastic region) were measured by the pulse-induction technique or with the SQUID magnetometer [15].

## EXPERIMENTAL RESULTS

Concentration dependences of some studied properties of the  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys are shown in Figures 1 - 2. It can be seen that the lowest values of the critical shear stress  $\sigma_r$ ,  $sp$ -conduction electrons density  $n_0$  (calculated from ellipsometry measured plasma frequency  $w_p$ ) and the Lande factor  $g_0$  of spectroscopic splitting are obtained for the eutectic amorphous alloy  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  ( $x = 17$ ). Average derivatives of magnetic remanence  $B_r$  and effective dc susceptibility  $\chi$  with respect to a tension stress  $\sigma$  or a compression pressure  $P$  are shown in Figures 3 - 4 for different compositions, temperatures and elastic stresses. It can be seen that the eutectic composition  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  has the lowest values of  $\chi^{-1} d \ln \chi / dP$  at 30, 70, 100 K (and practically at all studied temperatures) and  $\Delta B_r / \Delta \sigma$  (at 300 K) and is the least sensitive to changes in temperature and stress. Also it has the lowest thermal expansion coefficient  $\alpha$ , initial  $\mu_0$  and maximum  $\mu_{max}$  magnetic permeabilities, and saturation magnetisation  $M_s$  [15, 17].

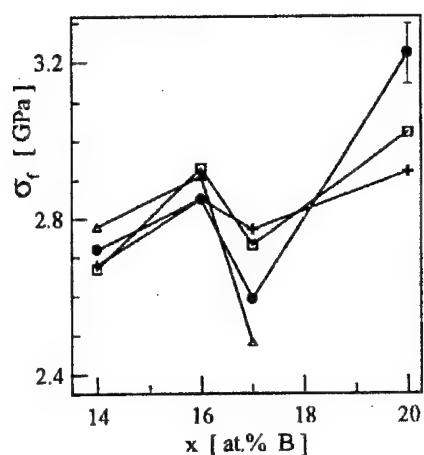


Fig. 1. The critical shear stress of  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys at the strain-rates  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (+),  $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $\square$ ),  $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ) (at 300 K) and  $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta$ ) (at 77 K) vs.  $x$ .

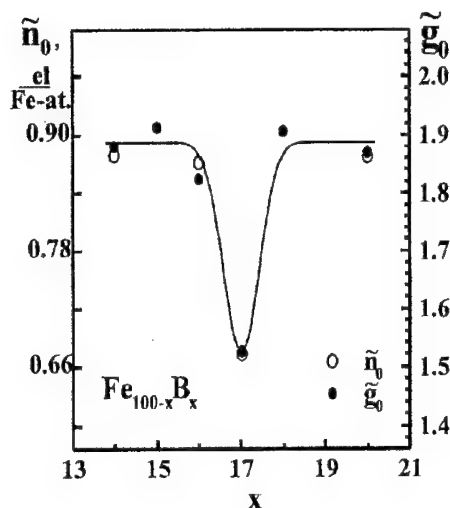


Fig. 2. Effective "initial" (i.e. corrected by the compensation of the linear part of concentration dependences) conduction electron density  $n_0$  and g-factor  $g_0$  of the  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys vs.  $x$ .

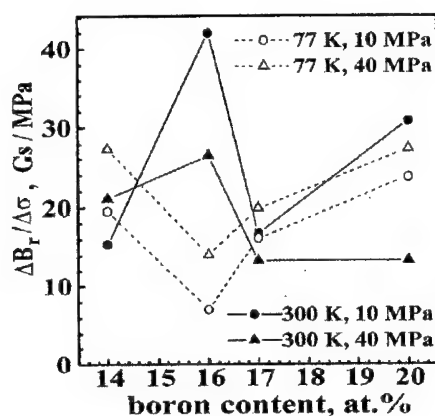


Fig. 3. The average derivative  $\Delta B_r / \Delta \sigma$  of the  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys at 77 and 300 K under tension stresses of 10 and 40 MPa vs.  $x$ .

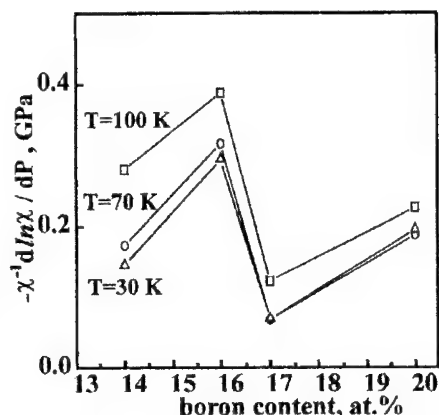


Fig. 4. The  $\chi^{-1} d \ln \chi / dP$  for the  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys under the normal to ribbon's surface uniaxial pressure of 20 MPa at 30, 70, 100 K.

## DISCUSSION OF RESULTS

Data of present paper (Fig. 1-4) show that all up today measured physical properties of the  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  eutectic amorphous alloy (including recent microhardness measurements [18]) demonstrate anomalies (singularities). Existence of these anomalies had been explained by a supposition about the most stability of nanoclusters of the eutectic composition which were supposed to have the highest average binding energy per atom [12, 14].

Such a supposition is firstly corroborated experimentally in the present paper due to measuring of the stress sensitivity of  $B_r$  and  $\chi$  (Fig. 3 and 4). We can see that the eutectic amorphous alloy has the least changing of magnetic properties under the stress application or lowering the temperature. This indicates evidently on the most stiffness of nanoclusters of the eutectic amorphous alloy in comparison with nearby noneutectic ones.

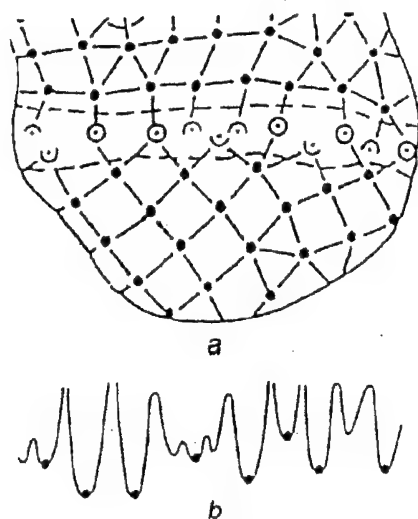
The least density of *sp*-conducting electrons in the eutectic amorphous alloy (Fig. 2) correlates well with this conclusion since more electrons must occupy localized 3*d* - shells of Fe-ions for intensifying their covalent bonding with boron for increasing the stiffness of icosahedral nanoclusters of the eutectic alloy. Thus, electronic structure of the  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  nanoclusters can be characterised quantitatively by the  $n_0 = 0.67$  *sp*-conducting electron density (though the atomic structure of these nanoclusters still waits for its solving).

According to the polycluster model of amorphous solids [19] intercluster boundaries offer a lower resistance to plastic shear as compared to that in the bulk of the clusters. This resistance to plastic shear is mainly determined by the atomic structure of intercluster boundaries [13], namely, by the concentration  $c_c$  of coinciding sites at these boundaries and by the distribution of local critical shear stresses  $\sigma_c$  at these sites due to internal stresses. The smaller the number of coinciding sites at the boundary between clusters, the smaller the

resistance offered by the boundary to plastic shear along it. Figure 5 shows schematically a two-dimensional polycluster with an intercluster boundary containing coinciding and noncoinciding sites of two neighbouring locally regular clusters as well as the corresponding potential relief along the intercluster boundary [13]. Non-coincident sites are evidently carriers of plastic deformation (a kind of analogs of mobile dislocations in crystals) moving along intercluster boundaries under the action of shear stresses.

The critical stress  $\sigma_p$  of plastic shear along an intercluster boundary in the absence of thermally activated rearrangements is defined as follows [13, 20]):

$$\sigma_p = (\langle \sigma_c \rangle - \delta_c / 2) \cdot c_c, \quad (2)$$



where  $\langle \sigma_c \rangle$  is the average local critical stress at coinciding sites on the intercluster boundary,  $\delta_c / 2$  is the half-width of the distribution of the values of  $\sigma_c$ , and  $c_c$  is the concentration of coinciding sites at the intercluster boundary.  $\sigma_p$  is close to the critical stress  $\sigma_f$  for the catastrophic plastic shear  $\sigma_p \approx \sigma_f$  and it is assumed that it has the same concentration dependence as  $\sigma_f$ . Values of  $c_c$  still cannot be measured experimentally by direct methods of high-resolution

Fig. 5. Scheme of two-dimensional polycluster with the intercluster boundary (signed by dashed lines) (a); corresponding potential relief along the intercluster boundary (b) [13].



eutectic and nearby compositions. Let us denote by  $\sigma_p^{\min}$ ,  $\sigma_{oc}^{\min}$  and  $c_c^{\min}$  the quantities appearing in (2) for the eutectic composition and by  $\sigma_p^{\max}$ ,  $\sigma_{oc}^{\max}$  and  $c_c^{\max}$  the same quantities for the nearby compositions. It can be shown [13, 20] that

$$c_c^{\min} / c_c^{\max} < (\sigma_p^{\min} / \sigma_p^{\max}) \quad (3)$$

gives an upper estimate of the relative decrease in the fraction of coinciding sites  $c_c^{\min} / c_c^{\max}$  owing to the formation of eutectic ("strong") nanoclusters. Estimating of this value from Fig. 1 for  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  amorphous alloys of eutectic and nearby compositions gives 0.9. Consequently, intercluster boundaries in amorphous alloys of the eutectic composition contain approximately 10% lower number of coinciding sites than amorphous alloys of nearby compositions. This difference in atomic structure of intercluster boundaries gives a microscopic explanation of the critical stress singularity of the eutectic amorphous alloy.

Thus, the  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  eutectic amorphous alloy not only possesses anomalies of a number of physical and mechanical properties but also exhibits the most stability relative to the elastic stress application and temperature lowering (down to 10 K). This is considered as an indication of the most stability of atomic and electronic structures of its nanoclusters. Such properties correlate well with the smallest viscosity of eutectic melts [5], smallest surface tension etc. The least *sp*-conducting electron density (0.67) and the 10% smaller number of coinciding atomic sites at intercluster boundaries in this amorphous alloy (than in nearby alloys) can be considered as quantitative characteristics for selecting probable geometric atomic models of eutectic nanoclusters.

#### REFERENCES

1. F. C. Frank, Proc. R. Soc. London, **A 215**, (1952), p. 43.
2. T. Tomida and T. Egami, Phys. Rev. **B 52** (1995), p. 3290.
3. W. Weiss and H. Alexander, J. Phys. F: Metal Phys., **17** (1987), p. 1983.

4. N. V. Geveling, Izvestiya of SFHA, 1936, № 9, pp. 63-83 (in Russian).
5. S. N. Konev, S. P. Dovgopol, and P. V. Gel'd, Sov. Phys. Doklady, **27** (1982), p. 56.
6. C. L. Briant, J. J. Burton, Phys. Stat. Sol (b) **85** (1978), p. 393.
7. P. H. Gaskell, J. Non-Crystalline Solids, **222** (1997) p. 1.
8. W. Hume-Rothery and E. Anderson, Phil. Mag. **5** (1960), p. 383.
9. V. Bengus, A. Beznosov, V. Desnenko, V. Eremenko, E. Fertman, E. Tabachnikova, Mater. Sci. Forum, (2000); in press.
10. T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Arajs, Phys. Rev. B, **20** (1978) p. 476.
11. T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy, J. Balogh, in Amorphous Metallic Materials (eds. P. Duhaj & P. Mrafko), Veda, Bratislava (1980) p. 183.
12. V. Z. Bengus, E. B. Korolkova, E. D. Tabachnikova, P. Duhaj, A. V. Golik, S. I. Tarapov, Low Temperature Physics **20** (1994), p. 853.
13. A.S. Bakai, V.Z.Bengus, E.D.Tabachnikova, P.Duhaj, Low Temp. Phys. **23** (1997), p. 1004.
14. V. Z. Bengus, P. Duhaj, E. D. Tabachnikova, V.P. Popov, T.A. Lobkovskaya, A.V. Golik, S. I. Tarapov, Mater. Sci. Forum, **225-227** (1996), p. 21.
15. A. B. Beznosov, E. L. Fertman, V. V. Eremenko, V. A. Desnenko, V. Z. Bengus, Low Temp. Phys. **25** (1999), p. 857.
16. A. Lovas, L.F. Kiss, F. Sommer, J. Non-Cryst. Solids **192-193** (1995), p. 608.
17. A. S. Bakai, Topics in Applied Physics **72**, Glassy Metals III (eds. H. Beck and H.-J. Gunterodt) Springer, Berlin (1994) p. 209.
18. A. S. Bakai, Polyclusterous amorphous solids, Gosenergoatomizdat Publishers, Moscow (1987), p. 117 (in Russian).

© V. Bengus, A. Beznosov, V. Desnenko, P. Duhaj, V. Eremenko, E. Fertman, E. Tabachnikova, 2000.

## **АНОМАЛЬНОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В СПЛАВАХ НЕЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ РТУТЬ-ТЕЛЛУР**

*В.М.Глазов, Л.М.Павлова*

Институт электронной техники (Технический университет)

г. Москва, Россия

Диаграмма состояния системы ртуть-теллур до настоящего времени изучена в ряде работ (см. обзор [1]). Результаты этих исследований в пределах ошибок эксперимента достаточно хорошо согласуются между собой. Однако эти результаты [1] находятся в противоречии с данными работы [2], в которой при температуре  $664 \pm 2\text{K}$  обнаружено монотектическое трехфазное равновесие и соответствующая ему область расслаивания жидких растворов в интервале концентраций от 0.528 до 0.555 атомных долей теллура. Учитывая противоречивость имеющихся результатов о характере фазовых равновесий в системе Hg-Te, мы решили провести дополнительное исследование диаграммы состояния этой системы с использованием современных методов физико-химического анализа. На необходимость исследований фазовых равновесий в этой системе указывают также результаты работы [3], в которой проведено согласование термодинамических свойств жидких растворов Hg-Te с данными о фазовых равновесиях и обнаружено наличие четко выраженного минимума на кривых концентрационной зависимости избыточной энтальпии и избыточной энтропии смешения на составе 60 ат.% теллура, что наводит на мысль о возможности существования ассоциата  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$ . Для решения поставленной задачи были приготовлены сплавы в пределах частной системы HgTe-Te. Для приготовления сплавов использовали теллурид ртути, заранее синтезированный из материалов

полупроводниковой чистоты (с содержанием примесей не больше, чем  $10^{-5}\%$  по массе) и тот же теллур.

Изготовленные сплавы были исследованы методами микроструктурного, рентгеноструктурного и термического анализа. Рассмотрение полученных сплавов под микроскопом показало в общем ту же картину фазовых равновесий, которая следует из анализа фазовой диаграммы, приведенной в [1].

В сплаве, содержащем 60 ат.% теллура, отчетливо видны первичные кристаллы теллурида ртути и выделения эвтектической структурной составляющей. В сплаве, содержащем 88 ат.% теллура (предположительно эвтектическом), эвтектическая структурная составляющая занимает практически все поле зрения в микроскопе. Однако по границам эвтектических колоний видны тонкие выделения, по-видимому, судя по окраске, теллурида ртути, которые присутствуют ввиду неточного попадания этого сплава в состав эвтектики. Наконец, в сплаве, содержащем 93 ат.% теллура (заэвтектическом), видны первичные кристаллы твердого раствора на основе теллура и та же эвтектическая структурная составляющая. Рентгенофазовый анализ в общем подтверждает описанную картину фазовых равновесий в частной системе  $\text{HgTe} - \text{Te}$ . Мы проанализировали состав первичных кристаллов и эвтектических выделений в сплавах различного состава методом рентгеновского энергодисперсионного анализа<sup>1</sup>. Состав первичных кристаллов теллурида ртути колебался в пределах  $\pm 0.5$  ат.%  $\text{Te}$ , что может быть связано с переменной растворимостью теллура в соединении, а также с ошибками эксперимента. Состав эвтектики от сплава к сплаву практически не изменялся. Однако результаты термического

<sup>1</sup> Исследования составов отдельных структурных составляющих проводили на аппаратуре SEM-515 фирмы Philips с приставкой LINK-AN-100.

анализа привели к выводам, о которых в литературе ничего не сообщалось.

Термический анализ проводился с использованием электронной аппаратуры, позволяющей иметь строго заданный ход изменения температуры во времени, и усилителя сигнала, подаваемого от датчика температуры, что позволяло существенно повысить чувствительность метода. Использовались хромель-алюмелевые термопары. Запись термограмм производилась на двухперьевом самопишущем приборе в координатах температура-время и разность температур образца и эталона - время. В качестве эталона использовали оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) высокой степени чистоты.

На кривых охлаждения, снимавшихся при скорости 3-4 К/мин, зафиксировано два тепловых эффекта - первый отвечает первичной кристаллизации теллурида ртути либо твердого раствора на основе теллура. Эти эффекты практически соответствовали температурам ликвидуса, приводимым в литературе. Тепловой же эффект, который должен соответствовать эвтектическому превращению, наблюдается на кривых охлаждения при температурах примерно на 100 К ниже, чем об этом сообщалось в литературе. В то же время на кривых нагревания наблюдается эффект при температуре  $\sim 407\text{K}$ , что примерно соответствует приводимой в [1] (411K). Эти данные позволяют утверждать, что жидкость эвтектического состава в указанном режиме охлаждения подвергается глубоким переохлаждениям независимо от состава сплава. С этим заключением связан вывод о том, что первичные кристаллы не оказывают катализирующего воздействия на процессы зарождения и роста эвтектических колоний.

На термограммах, полученных в режиме охлаждения со скоростью 3-4 К/мин., и в сплаве эвтектического состава ( $\sim 88\text{ат.}\%$

Te) и в заэвтектическом сплаве (93 ат.% Te) эвтектическая жидкость переохлаждается приблизительно на те же 100 К, что и в доэвтектических сплавах. Наблюдаемая картина совершенно не характерна для систем эвтектического типа и свидетельствует об особом состоянии гетерогенной системы первичные кристаллы - эвтектическая жидкость в подсистеме HgTe-Te.

Инертность первичных кристаллов в отношении инициирования кристаллизации эвтектических колоний представляется мало понятной, учитывая, что эвтектика содержит кристаллы тех же фаз, которые кристаллизуются первично соответственно в до - и заэвтектических сплавах. Причина такого аномального поведения эвтектической жидкости в частной системе HgTe-Te связана, на наш взгляд, с особенностями межчастичного взаимодействия в данной системе.

В этой связи нами был проведен термодинамический анализ взаимодействия в системе HgTe-Te на основе модели ассоциативных равновесий.

На основании полученных результатов исследований фазовых равновесий в рассматриваемой системе можно считать твердо установленным наличие только одного конгруэнтно плавящегося соединения HgTe. Однако наличие минимума на кривых концентрационной зависимости избыточных свойств (энтальпии и энтропии смешения) позволяет сделать предположение о возможности образования ассоциата  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$  в жидких растворах системы HgTe-Te. С учетом этого допущения можно полагать, что в жидких растворах системы HgTe-Te присутствуют два сорта ассоциатов: HgTe и  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$ .

Были рассмотрены реакции термической диссоциации этих ассоциатов и оценены их энергетические параметры. Оказалось, что концентрация ассоциатов  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$  сравнительно невелика, но тем не

менее они присутствуют практически во всем интервале концентраций частной системы HgTe-Te. Поэтому можно допустить, что на основе ассоциатов  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$  возможно образование крупных полианионов согласно результатам работы [4], в которой обсуждается их строение. Вероятно, присутствие в расплаве этих полианионов, способных формировать цепочечные и сетчатые структуры, и делает эвтектическую жидкость инертной к присутствию первичных кристаллов как теллурида ртути, так и твердого раствора на основе теллура, в результате чего вся система первичные кристаллы - эвтектическая жидкость приобретает устойчивость структурированной системы типа коллоидного раствора [5], способной глубоко переохлаждаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu T.-C., Brebrick R. F. // J. Phase Equilibria. 1992. V.13. N5. P.476-496.
2. Delves R.T. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 6. P. 34-38.
3. Marbeuf A., Feran M., Janik E., Heurtel A. // J. Cryst. Growth. 1985. V.72. P.126-132.
4. Dhingra S.S., Warren C. J., Haushalter R. C., Bocarsly A.B. // Chem. Mater. 1994. V.6. N12. P.2382-2385.
5. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1974. 352с

© В.М.Глазов, Л.М.Павлова, 2000г.

## О СТРУКТУРЕ ЗАКАЛЕННЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА Al-10,6Si

А.Ю. Шпортко

Национальная Металлургическая Академия Украины

г. Днепропетровск, Украина

Трансмиссионное электронно-микроскопическое исследование тонких пленок, полученных высокоскоростной кристаллизацией расплава, несет определенную информацию о микронеоднородности жидкой фазы.

Тонкие пленки жидкого сплава, удерживаемые силами поверхностного натяжения на рамке, затвердевали на воздухе ( $V_{\text{охл}} = 10^2 \dots 10^3 \text{ }^\circ\text{C/c}$ ) и при закаливании в холодную воду ( $V_{\text{охл}} = 10^5 \text{ }^\circ\text{C/c}$ ) [1]. Полученные пленки пригодны для исследования в электронном микроскопе без дополнительного утонения объекта - это весьма важно для изучения полной, неискаженной картины кристаллизации, т.к. все морфологические элементы фаз сохранены. Расплавы термостатировали при температурах 740, 760, 780  $^\circ\text{C}$ . Образцы диаметром 3 мм вырезались из участков пленок толщиной не более 0,1...0,2 мм, где образовывались клиновидные участки, прозрачные для электронов при ускоряющем напряжении 100...125 кВ. Использовали электронное микроизображение в светлом и темном полях в свете избранного рефлекса фаз. Перед расшифровкой электронограмм определяли постоянную микроскопа по стандартной методике [2].

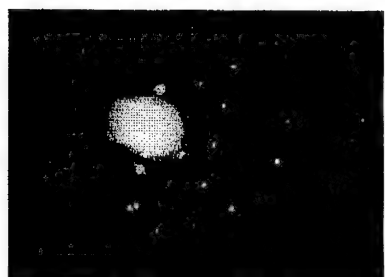
При скорости охлаждения  $10^3 \text{ }^\circ\text{C/c}$  эвтектические фазы алюминий и кремний кристаллизуются в виде полиэдрических зерен. Методом микродифракции установлено, что линии срастания нескольких полиэдров алюминия (с осью зоны [114] и с осью зоны [116]) фиксируются субграницей. Кремний кристаллизуется в соответствии со своей кристаллохимической природой: образуются



высокоугловые двойниковые ориентировки с осью зоны [211] матрицы (рис. 1). Зафиксированы продукты распада химического соединения или пересыщенного твердого раствора. Методом микродифракции идентифицируются алюминий с осью зоны [001] и кремний.



а



б



Рис.1. ПЭМ: а –  $\times 3900$ ; б – электронограмма; в – темнопольное изображение

При повышении скорости охлаждения до  $10^5$  °C/с выявлена дендритная структура  $\alpha$ - твердого раствора с системами дислокаций и мелкие кристаллы вторичного кремния, выделяющиеся на стыках

дендритных ветвей. В тонкой пленке, из которой путем избирательного травления был удален эвтектический алюминий, тонкоперемежающиеся ветви кремния с осью зоны [110] и алюминия образуют структуру с высокой степенью кооперативности. Это свидетельствует о малой степени микрогетерогенности данного расплава (рис. 2).

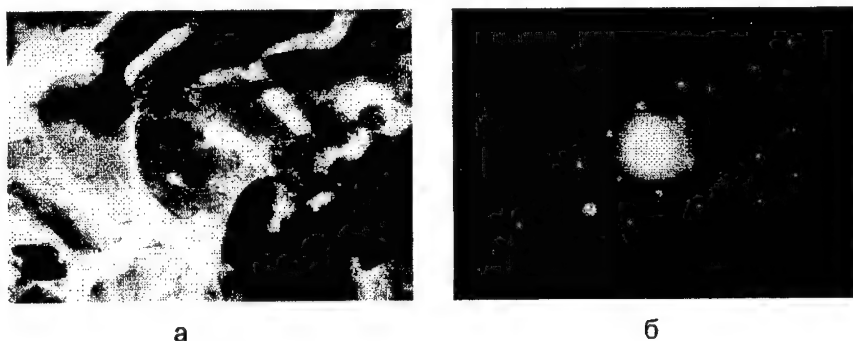


Рис.2. ПЭМ: а –  $\times 1600$ ; б - электронограмма

При изменении температуры перегрева над линией ликвидус (термостатирование в данном температурном интервале) качественные характеристики структурных составляющих не изменяются.

С повышением скорости охлаждения ( $10^3$  °C/с ...  $10^5$  °C/с), при увеличении переохлаждения расплава, полиэдрические зерна сменяются дендритами.

В исследуемом температурном интервале расплав характеризуется малой степенью микрогетерогенности, что позволит получить в твердом состоянии тонкодифференцированную эвтектику.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. 312с.
  2. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973, 583с.
- © А.Ю. Шпортько, 2000г.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА  
ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

MECHANISM AND KINETICS OF  
EUTECTIC SOLIDIFICATION

## FORMATION OF ORDERED GAS-SOLID STRUCTURES VIA GAS EUTECTIC REACTION

*V.I. Shapovalov*

State Metallurgical Academy of Ukraine,

Sandia National Laboratories, Department of Energy, USA

### Introduction

Phase diagrams were constructed [1-4] for the systems Al-H, Be-H, Cr-H, Cu-H, Fe-H, Mg-H, Mn-H, Mo-H, Ni-H, Ti-H, W-H, Fe-C-H displaying gas eutectic equilibria in the melting range.

Simultaneous formation of solid and (hydrogen) gas from the liquid takes place in M-H alloys having gas-eutectic compositions. This reaction was named gas eutectic reaction.

An ordered combination of phases termed gasarite may arise from a gas eutectic reaction. It is comprised of a polycrystalline solid matrix and continuous oriented ellipsoidal pores filled with hydrogen.

The gasarite forms at solidification velocities ranging from 0.05 to 5 mm/s. Its morphological characteristics are largely determined by the hydrogen content and the gas pressure over the solidifying melt.

Short-range order of pores with a coordination number of about 6 is observed in a plane normal to the direction of solidification.

The pore size distribution is dependent on gasarite formation conditions and is nonuniform, because concurrent growth of large and small pores is possible.

As the solidification front advances, the average pore diameter is increased and neighboring pores may coalesce now and again. No branching of pores ever occurs.

A pore may have periodic necks over its length.

Pore growth arrest and nucleation of new pores may occur all through the solidification.

No gasarite pores are nucleated on the mold surface. A nonporous metal skin 0.05-5 mm thick forms first.

The principal morphological parameters of gasarite are the average pore diameter  $d$ , the average pore length  $L$ , the average pore aspect ratio  $g$ , the void fraction  $P$ , and the pore areal density  $n$  defined as pore number per  $1 \text{ cm}^2$  of a section normal to pore direction.

These characteristics were found to have following variation ranges:

$d$	$L$	$g$	$P$	$n$
10 $\mu\text{m}$ to 10 mm	100 $\mu\text{m}$ to 30 cm	1 to 300	0.05 to 0.75	1 to $10^5 \text{ cm}^{-2}$

*Gasar* is the name coined for a material whose structure includes gasarite [1]. The word is an acronym of Russian expression meaning "gas-reinforced."

Diverse pore morphologies and/or alternating porous and nonporous layers can be produced by tailoring the process variables, such as hydrogen pressure, inert gas pressure, solidification velocity and pouring temperature [1,2,5]. Thus the pore diameter may be varied over the aforementioned range from 10  $\mu\text{m}$  to 10 mm and the void fraction from 5 to 75%.

In what follows, an attempt is made to explain mechanisms of phase nucleation and growth in gas eutectic reaction on the basis of experimental data.

## 2. Pore nucleation

It is believed that nucleation of a gaseous phase in a liquid is heterogeneous, i.e. occurs on existing discontinuities in the liquid bulk or at the liquid/solid interface [6]. The discontinuities may vary in nature, like

- gas bubbles entrained from the atmosphere during melt pouring or stirring,
  - bubbles formed in passing a gas through the melt,
  - small bubbles caused by cavitation,
  - small pits on the surface of high-melting particles suspended in the melt,
  - small pits on the mold walls,
- \* regions where the liquid does not contact the solidification front.

Following explanation of pore nucleation in gasarite is possible. A nonporous skin forms directly after pouring the melt into the mold. As the skin grows, the liquid ahead of the solidification front becomes increasingly supersaturated with hydrogen. Microscopic pits are always present on the surface of a growing solid due to the very nature of solidification. A pit may have such a curvature that the liquid will lose contact with the solidification front. A cavern filled with hydrogen and metal vapor will form here. Should the cavern size be greater than or equal to certain critical radius  $R_0$ , a hydrogen bubble capable of growth will nucleate.

The radius  $R_0$  can be estimated assuming that the surface energy of a bubble is equal to its bulk energy,

$$pV = \sigma S \quad (1)$$

$$p = p_{\text{cap}} + p_{\text{hydr}} + p_{\text{ch}}$$

where  $p$  is the pressure within the bubble,  $p_{\text{cap}}$  the capillary pressure,  $p_{\text{hydr}}$  the hydrostatic pressure,  $p_{\text{ch}}$  the gas pressure in the chamber,  $V$  the bubble volume,  $\sigma$  the average of the specific surface energies of the

gas:liquid and the gas:solid interface,  $S$  the total area of bubble contact with the melt and the solid.

Assuming a spherical bubble, one gets from (1)

$$(4/3)\pi R_0^3 p = 4\pi R_0^2 \sigma \quad (2)$$

On rearrangement,

$$pR_0 = 3\sigma \quad (3)$$

Hence the pressure dependency of the critical radius is

$$R_0 = 3\sigma/p \quad (4)$$

Taking into account that the bubble is not spherical and the specific surface energies are different, we obtain

$$R_0 = (\sigma_{GL}K_L + \sigma_{GS}K_S)/K_V p \quad (5)$$

where  $\sigma_{GL}$  is the surface energy at the gas:liquid interface,  $\sigma_{GS}$  is the surface energy at the gas:solid interface,  $K_L$  and  $K_S$  the coefficients accounting for the relative areas of the gas:liquid and the gas:solid interface,  $K_V$  the proportionality factor used in the equation for the volume of a nonspherical bubble,  $V = K_V R_0^3$ .

It is seen from Eqs (4) and (5) that increasing the pressure will appreciably reduce  $R_0$ . Thus ever smaller discontinuities at the solidification front will be able to act as gaseous phase nuclei. To put it differently, increasing  $p$  will increase the number of hydrogen gas nuclei.

This behavior is indeed observed in reality. The gas pressure above the solidifying melt is the major parameter that determines the number of pores per unit area in a plane normal to the growth of a gasaritic structure.

One also can assume that the bubbles originate on high-melting particles floating in the melt ahead of the solidification front. The bubbles are next engulfed by the advancing front and the gas eutectic reaction sets in [6].

Let us consider this case. A buoyancy force  $F_A = (4/3)\pi R^3 d$  ( $R$  being the bubble radius,  $d$  the specific weight of the liquid) will act on any bubble,

inducing it to rise in the melt. According to the Stoke's law, the velocity of the bubble's upward motion

$$v = 2R^2 d / 9\eta \quad (6)$$

where  $\eta$  is the coefficient of viscosity of the liquid.

Following relationship was obtained for the Cu-H system at 1100 °C ( $v$  is in centimeters per second):

$$v = 600R^2 \quad (7)$$

In experiments on Cu-H alloys, the gasarite forms in the solidification velocity range of 0.05 to 5 mm/s. At its maximum velocity of 5 mm/s, the solidification front thus can only engulf bubbles up to 100  $\mu\text{m}$  in size. These estimates support the idea of Russell et al. that hydrogen bubbles nucleation may take place ahead of the solidification front [6]. Furthermore, the above comments about the influence of pressure on nucleation at the solidification front also hold for the nucleation on suspended particles.

Two mechanisms of gas nucleation in gas eutectic reactions have thus been suggested. The question of how large their relative contributions are is highly important for scientific and practical purposes. To answer it, carefully planned experimentation on reasonably pure melts is needed.

### 3. Gasarite growth

In the gasar process, solid metal precipitates from the liquid simultaneously with gas. No decrease in pressure is necessary for this to happen. Moreover, increasing pressure is commonly needed to produce an ordered structure.

The recent suggestion [7] that the pore growth proceeds through a mechanism described earlier [8,9] cannot be accepted either. The idea



was that the advancing solidification front "stretches" gas bubbles already present in the liquid.

One should not overlook, however, that a diameter down to  $10\ \mu\text{m}$  is sufficient for a bubble to rise fast enough not to be engulfed by the solidification front. Note that gasars may have pores 10 mm and more in diameter. A bubble as large as that will rise very rapidly, at about 100 mm/s.

One should also keep in mind that a crystalline solid grows concurrently with the gas in any gas eutectic reaction. Yet the experimentation by Kliia and Sokolova [8] involved combinations of non-interacting items like oil drops in solidifying boric acid, which preclude diffusion phenomena.

Steady-state growth in which all process variables are constant should result in a structure comprised of a nonporous matrix containing regular cylindrical channelways. In this situation the growth of the solid and the gas is sustained through transverse diffusion of hydrogen ahead of the solidification front. This process is possible due to hydrogen concentration gradients developing in accordance with the M-H phase diagram, Fig. 1.

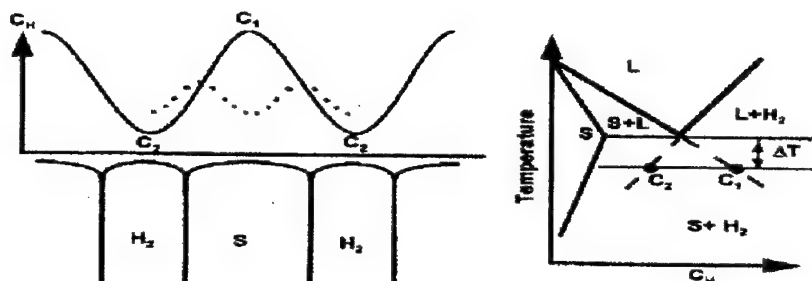


Figure 1. Hydrogen concentration distribution in a liquid ahead of the gas eutectic reaction front (left) and a portion of metal-hydrogen phase diagram near eutectic point (right).

Hydrogen diffuses in the liquid along the solidification front, providing both solidification of the metal and growth of the gas channelways.

Hydrogen diffusivity in metals is high enough to allow rather long spacings between gas channelway axes (up to 10 mm), so diffusional self-adjustment of structure hardly plays any significant part in gasars. For this reason, it is not supercooling, but rather nucleation conditions and pressure in solidification that determine structural characteristics of a gasar as contrasted to a solid-solid eutectic.

Even under constant external conditions, however, the gasar structure departs from ideal, as has been found from numerous experiments. Growth arrest, coarsening, nonuniform size and irregular shape of pores were observed. For practical purposes, it is highly important to understand these phenomena.

### 3.1. Pore growth arrest

Multiple nucleation of the gaseous phase at the solidification front is believed to be among the causes of channelway growth arrest.

Hydrogen concentration in the liquid ahead of the growing gas-eutectic colony is nonuniform, see Fig. 1. The supersaturation with hydrogen is at its highest at points lying farthest from the gas channelways ( $C_1$  in Fig. 1). When an active gas-liberation site originates here, it will attract a rapid influx of hydrogen that may be followed by emergence of a new pore. Should that happen, the growth of neighboring pores will slow down or stop.

Another cause of pore growth arrest is conceivably a unique mode of heat removal from the solidification front. In formation of a gas-solid structure, thermal radiation into gas channelways can contribute to

transfer of heat from the front alongside with the common heat transfer processes observed for nonporous alloys, see Fig 2.

The melt above a bubble becomes thereby supercooled, and a solid dome forms above the bubble, locally terminating the growth of gaseous phase. This happens only when the gas channelway is long enough. The amount of radiant energy absorbed by a channelway can be written as

$$Q = \sum A(T_0/T_i)^4 \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

where  $n$  is the number of beam reflection events in a pore,  $A$  the proportionality factor depending on the channelway wall surface texture,  $T_0$  the temperature of emitting melt,  $T_i$  the temperature of walls at the  $i$ th reflection point.

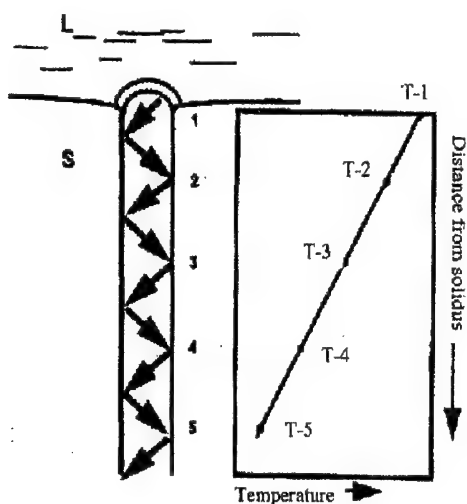


Figure 2. Schematic description of melt thermal radiation into a pore.

The number of reflection events  $n$  is inversely proportional to the diameter and directly proportional to the length of the channelway. The minimum surface temperature of channelway walls (at its bottom)

declines as the channelway grows. Therefore, the growth arrest is to be anticipated for channelways with a certain aspect ratio. This conclusion is generally corroborated by experiment, although in some cases abnormally long or short pores develop.

Yet another cause of growth arrest is constituted by gas pressure decline in a pore. As a pore grows, the average temperature  $T$  of the gas contained in it decreases, so the hydrogen pressure will be diminished in accordance with the Boyle's law

$$p = (N/V)kT,$$

$N$  being the amount of gaseous substance in the pore,  $V$  the pore volume,  $k$  the Boltzmann constant.

For this reason, the gas growth will slow down and the liquid at the liquid:gas interface will freeze. This is confirmed by the fact that at the onset of gasar formation, when the temperature gradient is high, the pores are shorter than at later stages. Notably, this fact also favors the two preceding hypotheses.

All three mechanisms are believed to contribute to gas growth arrest in varying degrees.

### 3.2. Coarsening

Two ways in which coarsening may develop during gas eutectic growth are deemed possible.

(1) As mentioned above, a pore may be terminated for some reason. A new pore may or may not nucleate next. If not, the neighboring pores will consume the hydrogen that otherwise would have been used for continued growth of the extinct pore. In consequence of this, the diameters of the neighboring pores will increase while the total number of pores will be decreased, Fig. 3a. This phenomenon may be termed wedging. It is observed mainly in low-porosity gasars (up to 30%).

(2) At higher void fractions exceeding 40 %, pore coalescence becomes prominent. If a hexagonal arrangement of pores is assumed, the void fraction  $P$  will be determined by the pore diameter  $D$  and the ligament thickness  $x$ ,

$$P = \sqrt{3}\pi D^2 / 6(D + x)$$

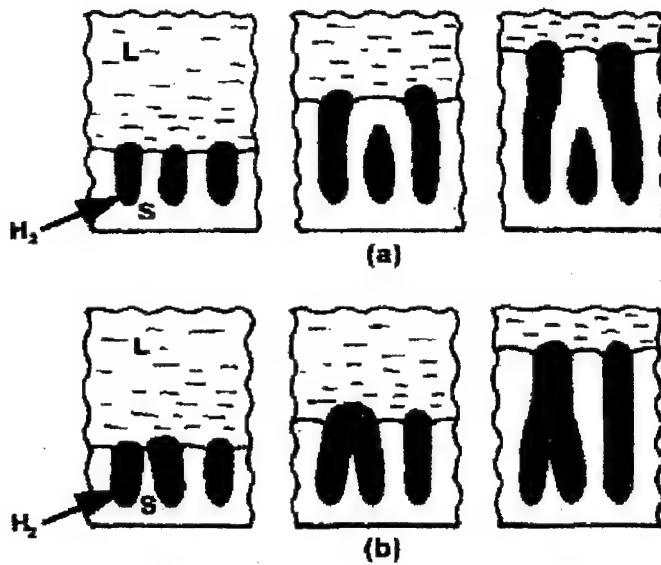


Figure 3. Pore coarsening de wedging (a) and coalescence (b).

Clearly, the ore spacing is relatively small at void fractions exceeding 40 %. Hence, the appreciable statistical possibility of contact between growing pores, Fig. 3b. Following a contact, the tips of the two pores will coalesce to form a wider tip advancing to continue the growth of one larger pore that replaces the two smaller ones. Repeated coalescence is possible that leads to progressive coarsening of the structure. This mechanism is especially important for M-H systems where hydrogen solubility differs greatly for the liquid and the solid metal ( $M = \text{Fe or Ni}$ ).

### 3.3. Changes in diameter of a growing pore

These phenomena manifest themselves in pores having increasing or decreasing diameter or a wavy wall profile. Some flaring pores may result from wedging (Fig. 3a), while massive flaring is associated with monotonously decreasing pressure in solidification. Flaring pores are not infrequently observed at an initial stage of gasar growth, directly after nucleation of first pores.

Some tapered pores may result from wedging, Fig. 3a. They appear in great numbers when the solidification pressure is increased.

Corrugated pores result from periodical variation of gas pressure above the solidifying gasar. The wider portions of a pore correspond to lower, and the narrower portions to higher pressures.

Internal pressure fluctuations within a pore also may cause repeated widening and narrowing. They take place when the volume rate of gas formation is greater than that of the solid. The tip of a growing pore in this situation will bulge to a diameter exceeding that of the channelway. A bubble is eventually detached from the channelway and rises to the surface, Fig. 4a. This cycle may be repeated many times. The pressure in the pore is increased as the bubble expands but drops once the bubble is released. The increasing internal pressure has the same effect as decreasing the pressure above the melt. Consequently, the pore diameter will increase during the bubble expansion and decrease following the bubble release.

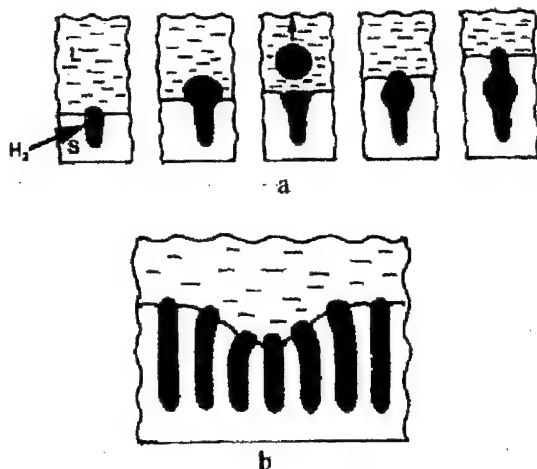


Figure 4. Mechanism of widening and narrowing of a growing pore (a)  
Pore orientation changes caused by a nonplanarity of the solidification front (b).

### 3.4. Pore orientation

The growth velocity vector is always normal to the solidification front at the pore initiation site. Therefore, any misalignment of pores is associated with local nonplanar areas of the solidification front, Fig. 4b.

## 4. Major conclusions

1. The gaseous phase nucleation in formation of ordered gas-solid structures may occur at the solidification front or on high-melting particles suspended in the liquid ahead of the front. The first mechanism would seem more viable.

2. The critical radius of bubble nuclei is shown to hyperbolically decrease with pressure. The bubble nucleation rate is increased accordingly.

3. Gasar pore formation follows a mechanism distinct from that of evolution of gas in carbonated beverages or bubbling in a boiling liquid. Furthermore, the ellipsoidal pore growth cannot be ascribed to stretching of gas bubbles by the advancing solidification front.

4. The gasar pore growth proceeds by hydrogen transverse diffusion ahead of the solidification front and concurrent advancement of the solid and the gaseous phase into the melt. When the growth rates of the two phases are equal, an "ideal" structure including cylindrical channelways in a nonporous matrix should form.

5. Unlike in solid-solid eutectics, the gasarite pore spacing is determined not only by diffusional self-adjustment. Rather, it is a function of the nucleation conditions and the solidification pressure.

6. A pore may be terminated by any of the following causes:

- nucleation of a new pore in a space between the growing pores,
- supplementary removal of heat from the bubble tip via thermal radiation into the channelway, and
- pressure reduction in the pore due to the gas average temperature declining as the pore extends.

7. Pore coarsening in growth of a gas eutectic may be caused by wedging or pore coalescence. Wedging is mainly observed at low, and coalescence at high void fractions.

8. Some conical pores result from wedging while their massive formation is due to pressure changes in solidification.

9. Corrugated pores may form due to periodical changes of pressure above the melt. Similar effects are caused by repeated detachment of bubbles from the solidification front.



10. Pore orientation in gasarite is determined by the shape of the solidification front, because the growth vector direction of a pore is always normal to the front at its location.

#### REFERENCES

1. Shapovalov V.I., MRS Bull., 19(4), 24(1994).
2. Shapovalov V.I., US Patent 5,181,549 (26 January, 1993).
3. Boiko L.V., Shapovalov V.I., Chernykh E.A. et al., Poroshkovaya Metallurgiya, 346(10), 78(1991). (In Russian).
4. Shapovalov V.I., Influence of hydrogen on structure and properties of iron-carbon alloys, Metallurgiya Publishing House, Moscow, 1982. 235 p. (In Russian).
5. Shapovalov V.I., Metal and Casting of Ukraine, 1995, No. 2, 2-10.
6. Zheng Y., Sridhar S., Russel K.C., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, Vol. 317, 365-370.
7. Pattnaik A., Sanday S.C., Vold C.S., Aaronson H.I., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, Vol. 371, 371-376.
8. Kliia M.O., Sokolova I.G., Soviet Phys. Crystallography, 3(1958), 217.
9. Chernov A.A., Modern Crystallography 111. Crystal Growth, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.

©V.I.Shapovalov, 2000.

## ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – АЗОТ

*А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев*

Национальная Металлургическая Академия Украины

г. Днепропетровск, Украина

Одним из наиболее перспективных направлений в энерго- и ресурсосбережении при производстве слитков спокойных сталей является уменьшение головной обрезки. Снижение головной обрезки не менее, чем на 10 % может быть достигнуто за счет ввода в расплав азота, который при кристаллизации выделяется в виде пузырей и обеспечивает в спокойной по химическому составу стали структуру, характерную для полуспокойного металла. При этом газозвтектическое превращение будет происходить при затвердевании расплава, имеющего содержание азота выше его предельной растворимости в твердом металле, и вызвано снижением абсорбционной способности сплава при переходе из жидкого состояния в твердое.

Для термодинамического анализа газозвтектического превращения в сплавах на основе системы Fe – N при давлениях азота, не вызывающих отклонений от закона Сивертса, можно использовать следующее уравнение [1]:

$$\ln \frac{1 - [N]_{\text{ТВ}}}{1 - [N]_{\text{Ж}}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Г-Э}}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}} \right), \quad (1)$$

где  $[N]_{\text{ТВ}}$  и  $[N]_{\text{Ж}}$  – содержание азота в твердом и жидком металле, %;

$\Delta H$  – скрытая теплота плавления металла, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);  $T_{\text{Г-Э}}$  – температура газозвтектического равновесия, К;  $T_{\text{кр}}$  – температура кристаллизации металла, К.

Для расчета по уравнению (1) необходимо знать температурно-барические зависимости растворимости азота в твердых и жидких многокомпонентных системах, описывающих высокоазотистые стали. Растворимость азота в жидком металле можно рассчитывать по уравнению [2]:

$$\lg[N]_{\text{ж}} = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{293}{T} - 3,66 - \left( \frac{3757}{T} - 0,81 \right) \sum e_N^R[R] - \left( \frac{5132}{T} - 1,48 \right) \frac{1}{2} \sum r_N^R[R]^2, \quad (2)$$

где  $P_{N_2}$  - давление азота, Па;  $e_N^R$  и  $r_N^R$  - параметры взаимодействия азот - легирующий элемент первого и второго порядков при температуре 2073К;  $[R]$  - содержание легирующего элемента в сплаве, %.

Данные по растворимости азота в твердых многокомпонентных системах на основе железа при высоких температурах весьма ограничены. Поэтому для определения положения линии солидус на диаграмме состояния Fe-N- $R_i$ , нами проведены эксперименты по изучению термодинамических закономерностей взаимодействия азота с широким кругом особонизкоуглеродистых аустенитных и ферритных сталей при 1473–1623К и парциальном давлении азота 10 – 101 кПа. Результаты этих исследований позволили получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg[N]_{\gamma-\text{me}} = & \frac{1}{2} \lg P_{N_2} + \frac{380}{T} - 4,395 - \left( -\frac{386,2}{T} + 0,1539 \right) [Cr] - \left( -\frac{625,6}{T} + 0,2447 \right) [V] - \\ & - \left( -\frac{55,8}{T} + 0,00238 \right) [Mn] - \left( -\frac{32,4}{T} - 0,0056 \right) [Ni] - \left( -\frac{103,5}{T} + 0,044 \right) [Mo] - \\ & - \left( \frac{10,72}{T} - 0,0054 \right) [Cr]^2 - \left( \frac{0,493}{T} - 0,000208 \right) [Mn]^2 - \left( \frac{6,1}{T} - 0,000325 \right) [Cr][Mn] - \\ & - \left( -\frac{0,837}{T} + 0,000104 \right) [Cr][Ni] - \left( -\frac{24,2}{T} + 0,001166 \right) [Mn][Ni] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\lg[N]_{\delta-m\epsilon} = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{1520}{T} - 3,54 - \left( -\frac{202}{T} + 0,05416 \right) [Cr] - \left( -\frac{649}{T} + 0,3047 \right) [V] - \left( -\frac{67,5}{T} + 0,0337 \right) [Mo] - \left( \frac{4,61}{T} - 0,022 \right) [Cr]^2 \quad (4)$$

Ввод в состав низколегированных высокоазотистых сталей сильных нитридообразующих элементов (Ti, Al, V, Nb) позволяет значительно улучшить свойства готового проката. Как показывает термодинамический анализ, при обычных содержаниях этих элементов в металле при температуре газозвтектики могут существовать только нитриды титана. Принимая во внимание, что при оптимальных содержаниях титана в высокоазотистых сталях ( $< 0,05$  мас.%), он практически полностью находится в нитриде и учитывая стехиометрическое соотношение элементов в  $TiN$ , можно записать:

$$[N]_{\Gamma-\epsilon}^{Ti-ст} = [N]_{\Gamma-\epsilon}^{ст} + 0,29[Ti], \quad (5)$$

где  $[N]_{\Gamma-\epsilon}^{Ti-ст}$  и  $[N]_{\Gamma-\epsilon}^{ст}$  - газозвтектическая концентрация азота в титансодержащих и обычных сталях соответственно, %.

Таким образом, на основании выражений (1)...(5) можно рассчитывать параметры, характеризующие газозвтектическое превращение в сплавах на основе системы железо – азот.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Журавлев Л.Н. О взаимосвязи изобары растворимости водорода в металлах с диаграммой состояния // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1975. – № 3. – С. 112-117.
2. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке. - К.: Наукова думка. - 1989. - 200 с.

© А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев, 2000г.

## MODELING OF THE STRUCTURE CHANGES IN EUTECTIC GRAIN OF DUCTILE IRON

*E. Fraś, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbelko<sup>a)</sup>, H.F. Lopez<sup>b)</sup>*

<sup>a)</sup>University of Mining and Metallurgy, Reymonta 23, 30-059

Krakow, Poland

<sup>b)</sup>University of Wisconsin-Milwaukee, PO Box 784 Milwaukee, WI 53201, USA

A model of the process and a simulation program were developed to trace the cooling of a nodular graphite iron casting from the beginning of solidification till the ambient temperature. The model considers the nucleation and growth of eutectic grains, the heat transfer and mass diffusion equations. The kinetics of graphite and ferrite growth controlled by carbon diffusion under the conditions prevailing at the respective interfaces was taken into consideration. The possibility of pearlite precipitation was assumed using a relationship of Avrami type, based on the general empirical data. The developed simulation program enables determination of the kinetics of growth of graphite, austenite, ferrite and possibly also pearlite on the casting cross-section as well as grain density related to boundary conditions of the casting cooling. The computed values of the temperature of a plate casting poured in sand mold, of the volume fraction of graphite, ferrite and pearlite, and of the grain density on the casting cross-section were compared with the experimental results. A simulation program was developed and the results of computer simulation were compared with the experimental results obtained for a plate casting made from nodular graphite cast iron. In Fig. 1 the kinetics of growth of the individual phases is shown. A very distinct difference in final phase volume fraction on the casting cross-section, especially as regards pearlite and ferrite, is visible. The informa-

tion of the kinetics of graphite growth is given in Fig. 2. Three typical periods are distinguished: A - B - solidification, B - C - graphite growth from austenite, C - D - eutectoid transformation.

Fig. 3 shows the distribution of volume fractions of the individual phases combined with increasing grain density on casting cross-section. A tendency towards the increasing ferrite volume with respective decrease in pearlite volume at the casting surface is observed, while the volume of graphite remains practically stable. A change in the dimension of graphite nodules is visible in Fig. 4. A decrease in graphite radius at the casting surface combined with increasing grain density is observed. The points in Figures 3 and 4 mark the values that obtained in an experiment referred to volume fractions of each phase and grain density.

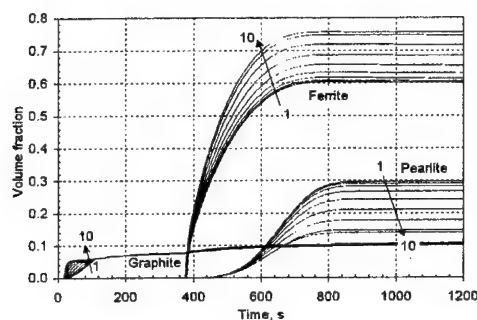


Figure 1: Kinetics of growth of the volume fractions of graphite, ferrite and pearlite in the plate casting (line 1: middle, 10: surface of casting)

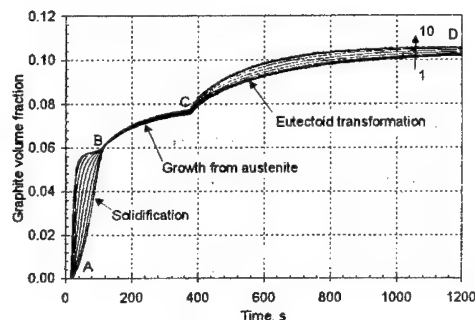


Figure 2: Kinetics of graphite volume fraction growth

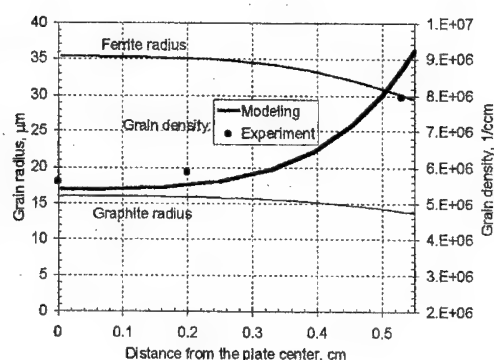
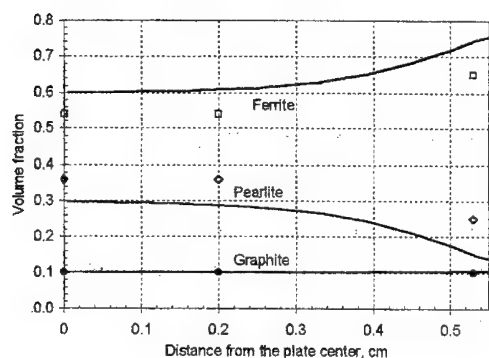


Figure 3: Distribution of volume fractions of ferrite, pearlite and graphite on casting cross-section

Figure 4: Distribution of graphite and ferrite radii and eutectic grain densities on casting cross-section

A computed change of concentration of carbon in ferrite and austenite in a grain in the middle of casting is visible in Fig. 5. The significant and changeable gradient of concentration is observed in the austenite shell during its decreasing in time.

The structure of an experimental casting is shown in Fig. 6a,b. On the casting border (a) the grains are observed to be finer and the volume fraction of ferrite is greater compared with areas in the casting interior (b).

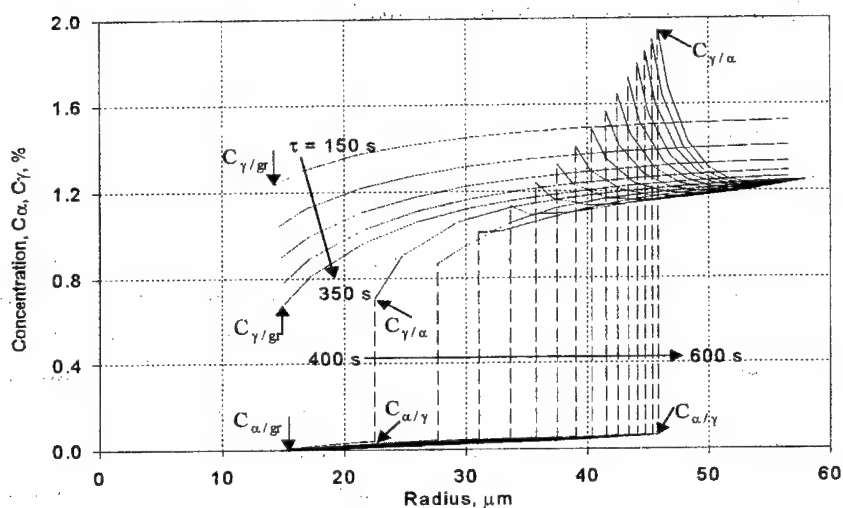


Figure 5: Carbon concentration in a grain in middle of casting (simulation)

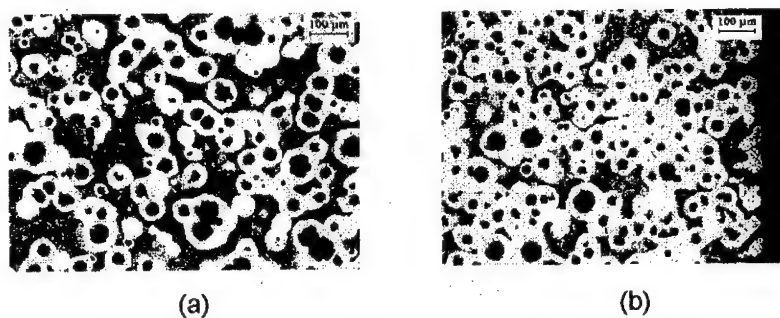


Figure 6: Microstructure of casting etched with Nital: in the middle (a) and at the surface of the 11 mm thick plate casting (b)

ACKNOWLEDGMENT: This work was carried out under University of Mining and Metallurgy project No. 11.11.170.71

©E. Fraś, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbelko, H.F. Lopez, 2000.



## МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МИКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК

А.А. Бурбелко

Горно-металлургическая академия  
г.Краков, Польша

Прогнозирование микроструктуры литейных сплавов в отливках издавна является целью исследователей. Традиционный подход для чугунов, например, заключается в разработке эмпирических номограмм, которые на основании показателей химического состава и параметров охлаждения, позволяют оценить структуру, а иногда и механические свойства материалов [1].

Развитие математического моделирования и численных методов решения с использованием ЭВМ позволяет сегодня пользоваться двумя методами моделирования микроструктуры: техникой клеточного автомата (cellular automata) [2,3] и техникой постпроцессинга [4,5,6].

Общим для математических методов является совместное моделирование процессов теплопередачи в масштабе макро (для системы металл - форма) и фазовых превращений в сплаве на уровне микро (на уровне зерен структурных составляющих). С этой целью используется уравнения теплопроводности с источниковым членом:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 T + \frac{q_s}{c_v} \quad (1)$$

где:  $T$  – температура,  $\tau$  – время,  $a$  – коэффициент температуропроводности,  $q_s$  – скорость выделения теплоты фазовых превращений,  $c_v$  – объемная удельная теплоемкость.

В моделях, использующих алгоритм клеточного автомата, в пространстве, в котором растут зерна, строится регулярная кубическая сетка. Величина элементов сетки должна быть значительно меньше размеров зерен. Каждый из этих элементарных объемов в модели может пребывать в жидком, твердожидком или твердом состоянии. Их переход из жидкого состояния в твердое рассчитывается на основании

физических законов зарождения и роста. Каждое зерно твердой фазы "строится" из кубиков элементарной сетки, а каждый кубик, в котором уже появилась твердая фаза, приписывается к одному и только одному из зерен. Скорости зарождения и роста связаны с полем температуры и физическими свойствами расплава. Выделение теплоты фазовых превращений ( $q_s$ ) в свою очередь воздействует на поле температуры. Выбор достаточно мелкой сетки позволяет успешно моделировать форму дендритов и структуру зоны столбчатой кристаллизации. Однако для работы алгоритма клеточного автомата необходим большой объем памяти и высокая вычислительная мощность ЭВМ, так как количество элементов сетки в типичных задачах составляет примерно  $10^7 - 10^8$  [2].

В алгоритме постпроцессинга задача делится на два этапа. На первом этапе моделируется (также в масштабе микро-макро) путь кристаллизации. Рассчитываются изменения поля температуры, параметров состояния жидкой фазы и параметров микроструктуры. Объем твердой фазы рассчитывается при помощи уравнения Колмогорова [7]:

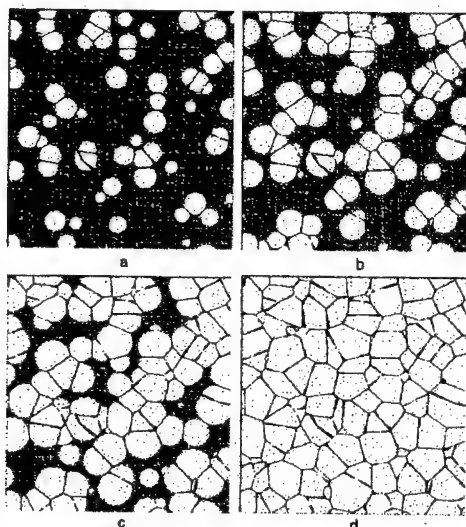
$$V_s = 1 - \exp(-\Omega) \quad (2)$$

где  $\Omega$  – так называемый "продолженный" объем зерен, рассчитываемый, например, для сферических зерен по следующей формуле:

$$\Omega = \frac{4}{3}\pi \int_0^t \alpha(t') \left( \int_0^{t'} u(\tau) d\tau \right)^3 dt' \quad (3)$$

где  $\alpha$  – вероятность образования зародыша,  $t'$  – время зарождения,  $u$  – линейная скорость роста. Величины  $\alpha$  и  $u$  рассчитываются на основании физических законов зарождения и роста.

Система, включающая уравнения (1)–(3), а также уравнения физических законов зарождения и роста, решается выбранным разностным методом на сетке. Размер элемента сетки в данном алгоритме должен быть в несколько раз больше, чем величина зерна, поэтому количество элементов сетки в типичных задачах составляет примерно  $10^6$ . На втором этапе моделирования данные, полученные на первом этапе, используются для построения изображения структуры. Способ такого построения описан в работе [4].



Пример моделирования структуры границ эвтектических зерен в центре цилиндрической чугуновой отливки  $\varnothing 30$  мм в жидко-твердом (а-с) и твердом (d) состоянии,  $\times 25$ :

а – 25 % твердой фазы, 105 с;  
b – 50 % твердой фазы, 118 с;  
с – 75 % твердой фазы, 123 с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чугун: Справ. изд. / М.: Металлургия. – 1991. – 576 с.
2. Gandin C.A., Desbiolles J.L., Rappaz M., Thevoz P.A. Three-dimensional cellular automaton - finite element model for the prediction of solidification grain structures // Metall. mater. trans. A. – 1999. – Vol. 30, – № 12. – С. 3153-3165.
3. Rappaz M., Gandin C.A., Desbiolles J.L., Thevoz P. Prediction of grain structures in various solidification processes // Metall. mater. trans. A. – 1996. – Vol. 27, No. 3. – С. 695-705.
4. E. Fraś, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbelko. Algorithm for modeling of equiaxed casting structure // 2-nd Seminary "Mechanical behaviour of Heterogeneous Materials", Cracow, Poland. – 1996. С. 83-92.
5. E. Fraś, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbelko. Modelowanie struktury odlewów żeliwa eutektycznego // Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej. Seria Mechanika. – 1997. – Z. 53. – No 227/97. – С. 11-14.
6. E. Fraś, W. Kapturkiewicz, A.A. Burbelko. Modeling of Structure of Eutectic Cast Iron Casting // Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Mechanika. Modelling of Casting and Foundry Processes: Material properties, Phenomena & Experiments, Poland. – 1997. – No 43. – С. 43-52.
7. А.Н. Колмогоров. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. Акад. Наук СССР. Серия математическая. – 1937. – № 3. – С. 355-359.

© А.А. Бурбелко, 2000г.

**ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМ Pb-Te, Sn-Te ПРИ  
СВЕРХВЫСОКИХ ( $10^6 - 10^8$  К/с) СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ  
РАСПЛАВОВ**

*В.М. Глазов, К.Б. Поярков*

Московский институт электронной техники  
(Технический университет), Москва, Россия

Настоящая работа посвящена исследованию структурных особенностей сплавов полупроводниковых систем Pb-Te, Sn-Te, полученных при сверхвысоких ( $10^6 - 10^8$  К/с) скоростях охлаждения расплавов. Исследованию были подвергнуты сплавы в концентрационном диапазоне от 10 до 95 ат.% Te. Особенно подробно исследована структура сплавов околоэвтектического (со стороны теллура) состава. Образцы быстроохлажденных сплавов, полученные в виде пленочных фрагментов, толщиной от 2 до 20 мкм, приготавливались с использованием двух методик: схлопывания капли расплава между двумя движущимися во встречном направлении теплоотводящими штоками и размазывания капли расплава на внутренней поверхности быстровращающегося медного цилиндра.

Рентгеноструктурный анализ быстроохлажденных сплавов проводили на дифрактометре D-501 «Siemens» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для исследования отбирали пленки приблизительно одинаковой толщины. Это позволяет допустить, что они охлаждались с приблизительно одинаковой скоростью.

Для оценки возможности протекания бездиффузионной кристаллизации сплавов с использованием модели субрегулярного раствора проведен расчет положения линии  $T_0(x)$  - равных значений

свободной энергии Гиббса твердой и жидкой фаз, на диаграммах фазовых равновесий этих систем.

Установлен эффект существенного расширения границы растворимости свинца и олова в теллуре, что связано с протеканием бездиффузионной кристаллизации в соответствующих для каждой системы концентрационных диапазонах. Этот эффект полностью согласуется с положением вычисленной линии  $T_0(x)$ . Наиболее выразительно структурные эффекты, связанные со сверхвысокими скоростями охлаждения, проявляются в области эвтектического состава (80-86 ат.% Те). Сверхбыстрое охлаждение расплавов этих составов приводит к формированию однофазных материалов с одним и тем же типом кристаллической структуры ( $\gamma$ -фазы). Для каждой системы проведена идентификация этой новой метастабильной фазы.

При закалке расплавов со значительно более высоких начальных температур наблюдается образование стеклокристаллического материала. Полученные дифракционные картины со всей очевидностью демонстрируют влияние сверхвысоких скоростей охлаждения на процесс фазообразования и значительную роль предварительного перегрева расплавов. Показана связь влияния температуры предварительного перегрева расплава с величиной его переохлаждения.

©В.М. Глазов, К.Б. Поярков, 2000г.

## МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В ВЫСОКОКРЕМНИСТОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ СПЛАВЕ AL-SI

Н.С.Романова

Государственная Металлургическая Академия Украины  
г.Днепропетровск, Украина

*Investigated objects were massive ingots and granules that were got from Al - 35% Si electrothermal alloy produced by Zaporozhe aluminum plant. Considerable voluminous part of primary silicon crystallized by forming H - shape plates. Morphological analyses was revealed existing of the three kinds of H - shape silicon crystals. It was designed models of those crystals using electronic-graphic and stereomorphological analysis of the data. All kinds of H - shape crystal were considered as different types of band crystals those have a diamond-type crystal lattice. A growth mechanism is being discussed.*

Заэвтектические сплавы системы Al-Si (силумины) с содержанием кремния 35-40% относятся к категории износостойких и термически стабильных материалов с низким удельным весом. В настоящее время наблюдается тенденция использовать силумины с высоким содержанием кремния для производства поршней тяжело нагруженных форсированных дизелей. При содержании кремния 35-40% их износостойкость в 1,5-2,0 раза выше, чем у высоколегированных аустенитных чугунов типа нирезист, а коэффициент линейного расширения достигает величины порядка  $\alpha_{0-300} = 13,1 - 14,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [1]. Причем с ростом содержания кремния повышается как термическая стабильность сплава, так и его износостойкость, а удельный вес падает. При кристаллизации таких глубоко заэвтектических силуминов объемная доля первичных кристаллов кремния достигает 30%, что неизбежно приводит к резкому охрупчиванию сплава. Повышение ударной вязкости и трещиностойкости без снижения объемной доли первичных кристаллов кремния в сплаве возможно за счет варьирования его структурными параметрами, в частности морфологией и дисперсностью. В связи с этим актуальны исследования морфологии и механизмов роста первичных кристаллов

кремния в высококремнистых силуминах при различных условиях кристаллизации и, в частности, при различных скоростях охлаждения.

Объектом исследования служили массивные слитки и гранулы, полученные из электротермического сплава Al-35%Si производства Запорожского алюминиевого комбината. Сплав получали методом прямого восстановления из оксидной шихты в рудовосстановительных электродуговых печах ОКБ-6012 мощностью 22,5 МВА. Сплав содержал технологические и природные примесные компоненты Fe, Ti, Cu, Ni, и Cr общая сумма которых не превышала 7%. Технология гранулирования с центробежным распылением расплава в воду позволяет провести кристаллизацию сплава со скоростями охлаждения порядка  $10^3$ - $10^4$  К/с. [1]

Структура массивного слитка и гранул исследуемого сплава представлены на рис.1. Первичный кремний в массивных отливках (чушках) кристаллизуется в виде широких H-образных пластин, а эвтектический кремний входит в состав многофазной тонко дифференцированной эвтектики. Ширина пластин колеблется в пределах 20-40 мкм, а длина составляет от 200 до 400 мкм.

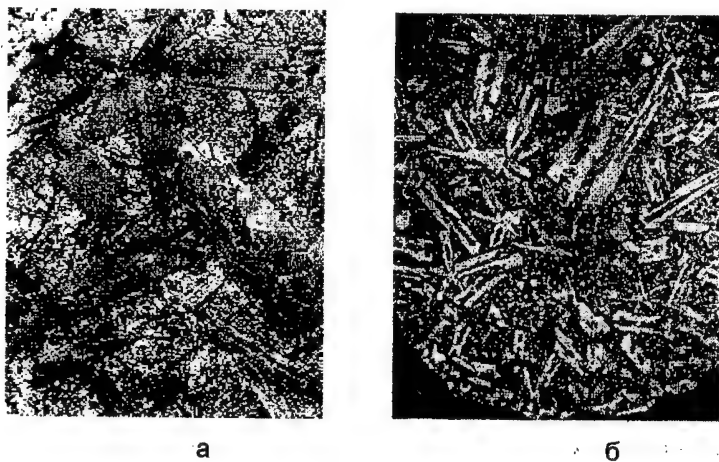


Рис.1. Микроструктура сложнолегированного заэвтектического силумина а) чушковый сплав,  $\times 200$ ; б) гранулированный сплав,  $\times 200$ .

Микроструктура гранул представлена на рис.1б. Наблюдаются аналогичные пластинчатые H-образные кристаллы, только более мелкодисперсные.

Описывая морфологические особенности H-образных кристаллов кремния, можно выделить три разновидности, которые представлены на рис.2 в виде микроструктур и схем. Это двутавровые кристаллы с косой перемычкой между пластинами, с перпендикулярной перемычкой и кристаллы с боковыми отростками на перпендикулярной перемычке.

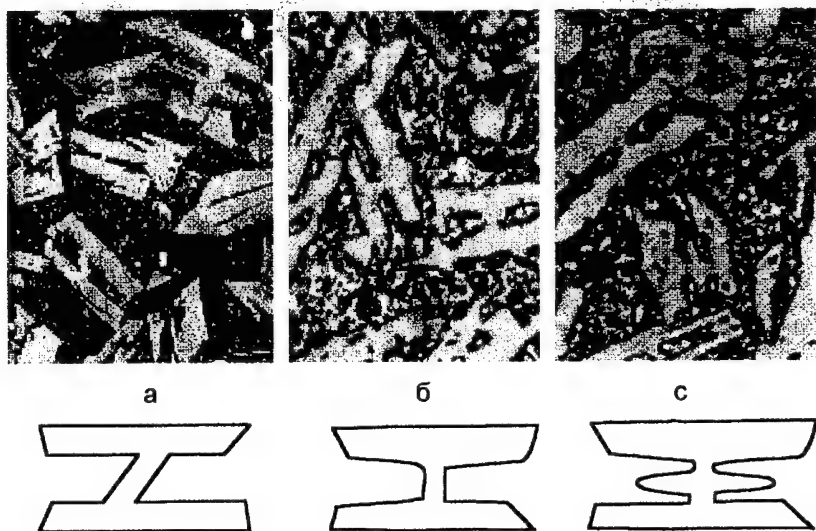


Рис.2 Микроструктуры гранул сплава Al-35%Si с различными морфологическими разновидностями H-образных (двутавровых) кристаллов первичного кремния а) с косой перемычкой б) перпендикулярной перемычкой в) с боковыми отростками на перпендикулярной перемычке.

Электроннографический анализ быстро охлажденных пленок из расплава Al-35%Si показал, что первичный кремний при столь высоком его объемном содержании интенсивно двойникуется. На рис.3 показано светлопольное изображение



участка пленки с первичным кристаллом кремния и соответствующая ему микродифракция. Представленная на рис.3 картина микродифракции соответствует выходу в отражающее положение характерной узловой сетки рефлексов Si, принадлежащих зоне отражающих плоскостей  $[110]$ .

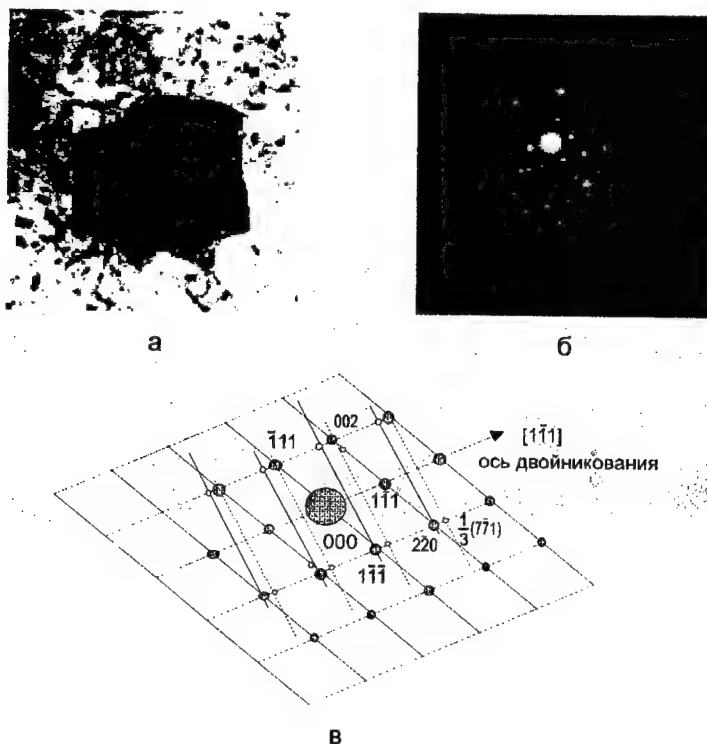


Рис.3 Электронные микрофотографии быстро охлажденных пленок сплава Al-35%Si а) светопольное изображение  $\times 15000$ ; б) картина микродифракции от первичного кристалла кремния; в) соответствующее микродифракции расчетное сечение обратной решетки по плоскости  $(110)$  и осью двойникования  $[1\bar{1}1]$ , эффекты двойной дифракции выделены светлой заливкой.

В режиме микродифракции присутствуют рефлексы, которые связанные с двойникованием кристаллической решетки Si. Расположение рефлексов от двойников соответствует оси

двойникового [111]. Ось двойникового лежит в плоскости обратной решетки (110). Согласно представленным результатам электронографического анализа первичные кристаллы кремния исследуемого высококремнистого электротермического силумина двойникуются по плоскости (111), т.е. по шпинелевому закону.

#### Обсуждение результатов

Анализ литературных данных показал, что Н-образные кристаллы первичного кремния в силуминах не выделяют в специальную группу, отсутствует описание особенностей этого морфологического типа и механизмов его роста. Известно описание пластинчатых кристаллов кремния, как наиболее близкого аналога Н-образному типу. Пластинчатость объясняется хорошо известным фактом слоистости алмазоподобных структур в направлении типа  $\langle 111 \rangle$  [2]. Объяснение пластинчатой морфологии слоистостью структуры кремния, имеющего алмазоподобную решетку, не достаточно корректно, поскольку слоистость проявлять себя может во всех восьми направлениях типа  $\langle 111 \rangle$  являясь характерной структурной особенностью кристаллической решетки кремния и должна приводить скорее к октаэдрическим формам роста, а не к пластинчатым. Другое объяснение пластинчатым формам дано в работах [3, стр.377, 4-13]. В этих работах пластинчатые кристаллы кремния трактуются как ленточные, которые образуются на базе полисинтетических двойников алмазоподобных структур. При этом двойникование вносит ориентационные изменения в процесс роста кристаллов. Этот подход автору статьи представляется более обоснованным.

Механизм роста ленточных кристаллов кремния, описанный в [3] предполагает, что формирование пластинчатого кристалла происходит в результате активного роста вдоль

плоскости двойникования в направлениях типа  $\langle 211 \rangle$ . Активный рост в направлении  $\langle 211 \rangle$  вдоль плоскости двойникования, объясняется наличием не зарастающей ступени роста на гранях входящего угла, который образуется при полисинтетическом двойниковании в предположении октаэдрической модели роста кремния. Этот механизм был предложен Гамильтоном и Вагнером для кристаллов со структурой типа алмаза [7,8]. Однако, объясняя в общих чертах процесс выполаживания ленточных кристаллов, механизм Гамильтона-Вагнера противоречит ряду экспериментальных данных. В частности, расположение слоев роста в направлении  $\langle 211 \rangle$  ленточных кристаллов германия, антимонида индия и арсенида галлия (кристаллов со структурой типа алмаза), как отмечают многие исследователи [4,9,11], не соответствует представлениям о росте на гранях входящих углов. Кроме того, из двух известных типов ленточных кристаллов  $\langle 211 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  [10,14], этот механизм в принципе объясняет рост только в направлении  $\langle 211 \rangle$ . Процесс формирования Н-образных кристаллов кремния, представленных на рис.2, также невозможно объяснить с помощью этого механизма.

Альтернативный подход к описанию механизма роста ленточных кристаллов со структурой типа алмаза изложен в работах Петрова Д.А. и Бухановаой А.А. [12,13], где концепция входящего угла подвергнута критике на примере роста ленточных кристаллов германия. В названных работах развиты представления об активном центре (ядре) роста ленточного кристалла. Ядром роста является сдвойникованный тетраэдр на базе входящего двугранного угла. Выход плоскости двойникования на поверхность кристалла формирует ребро входящего угла. Двойникование по плоскости (111) приводит к

формированию положительного сдвойникового тетраэдрического ядра роста, а двойникование по антипараллельной плоскости  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  к формированию отрицательного тетраэдрического ядра. Различие между двойниковыми плоскостями  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  легко усмотреть из атомной решетки алмаза. Согласно экспериментальным данным, положительный и отрицательные тетраэдрические центры роста ленточного кристалла обладают различной морфологией. В частности, отрицательное тетраэдрическое ядро разрастается вдоль плоскости двойникового, т.е. разрастается параллельно плоскостям выполаживания ленточного кристалла [12]. Положительное тетраэдрическое ядро растет нормально к плоскости двойникового и не способствует выполаживанию основных поверхностей ленточного кристалла [13]. Расположение слоев роста ленточного кристалла германия в сечении  $(211)$  представлено на рис.4. В рамках механизма роста ленточного кристалла по Петрову Д.А. и Бухановой А.А. и в соответствии с экспериментальными данными по расположению слоев роста в работе [4] построена модель сечения ленточного кристалла антимонида индия плоскостью  $(211)$ . Эта модель представлена на рис.5. На рис.4 и 5 хорошо просматривается двутавровая форма ленточных кристаллов в сечении  $(211)$ . Учитывая полную кристаллохимическую аналогию между кристаллами кремния и германия, а также подобие кристаллических решеток антимонида индия и кремния можно сделать предположение о том, что морфологические типы H-образных кристаллов Si, полученные в сплаве Al-35%Si (и в чушках и в гранулах), являются ленточными кристаллами. При этом боковые ответвления трактуются в схеме роста антимонида индия [4] и

германия [11], как развитие плоскогранного дендрита на базе сдвойникового тетраэдрического ядра роста.

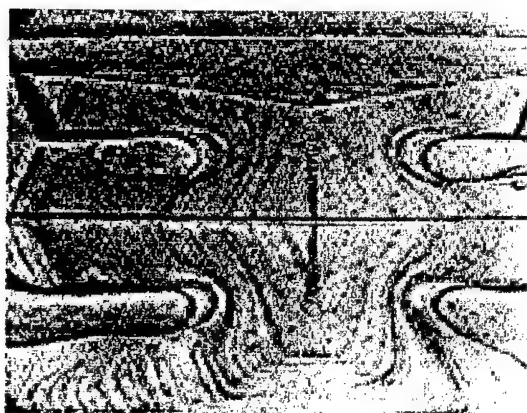


Рис.4 Сечение ленточного кристалла германия плоскостью, перпендикулярной направлению роста  $\langle 211 \rangle$  [13]

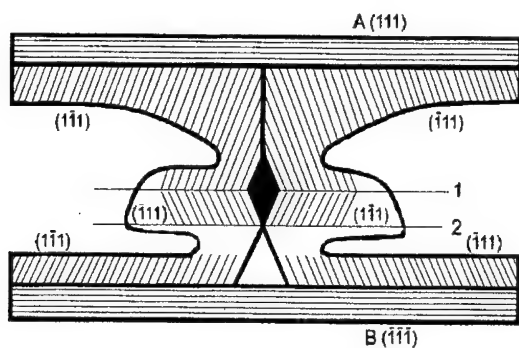


Рис.5 Сечение ленточного кристалла антимонида индия плоскостью, перпендикулярной направлению роста  $\langle 211 \rangle$  [4]

Полисинтетические двойники, лежащие в основе ленточного кристалла характеризуются как количеством параллельных плоскостей двойникового в пакете, так и взаимными расстояниями между ними. Согласно исследованиям [10] при толщине двойниковых пластин менее 2мкм формируются ленточные кристаллы германия типа  $\langle 110 \rangle$ , а при толщине более 2мкм наблюдается рост ленточных кристаллов типа  $\langle 211 \rangle$ . Анализ схемы полисинтетического

двойника кристаллов с алмазоподобной решеткой и четным числом плоскостей двойникового показан на рис.6.

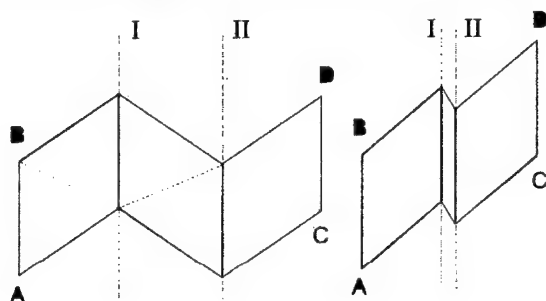


Рис.6 Схема полисинтетического двойникового с различными расстояниями между плоскостями двойникового

На рисунке показан сдвойникованный кристалл октаэдрического габитуса с двумя плоскостями двойникового (I и II следы плоскостей двойникового перпендикулярные плоскости рисунка). Поверхности ленточного кристалла перпендикулярны плоскости рисунка и их сечения представлены в виде линий AB и CD. При уменьшении расстояния между плоскостями двойникового взаимное расположение между основными частями кристалла будет соответствовать сдвигу, параллельному плоскостям двойникового и, как следствие, это приведет к формированию косой перемычки между поверхностями ленточного кристалла. Двутапловые кристаллы кремния с косой перемычкой хорошо видны на рис.3а. Опираясь на предлагаемую модельную схему (рис.6), которая описывает изменение формы двойника октаэдрического габитуса, при уменьшении расстояния между плоскостями двойникового, можно предположить, что двутапловые кристаллы кремния с косой перемычкой относятся к ленточными кристаллам типа  $\langle 110 \rangle$  в плоскости сечения (110).

На основе проведенного стереоморфологического анализа большого количества сошлифовок первичных кристаллов кремния характерной двутавровой формы, построены две стереомодели ленточных кристаллов кремния (см.рис.7). В рамках механизма кристаллизации ленточных кристаллов с решеткой типа алмаза по Петрову Д.А. и Бухановой А.А. и, опираясь на данные электронографического анализа, подтверждающие двойникование первичных кристаллов Si в сплавах Al-35%Si, H-образные кристаллы можно трактовать как ленточные кристаллы типа  $\langle 211 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$

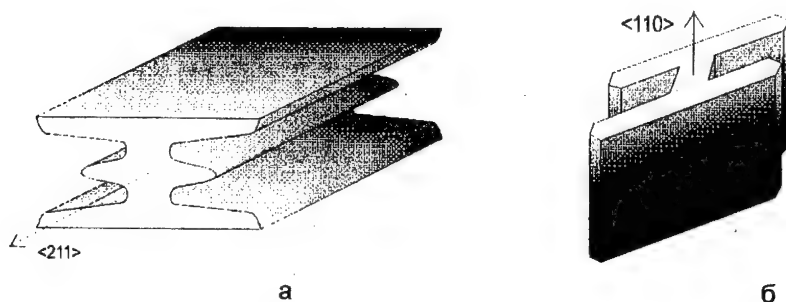


Рис.7 Стереомодели ленточных кристаллов а) типа  $\langle 211 \rangle$  б) типа  $\langle 110 \rangle$

### Выводы

По данным стереоморфологического и электронографического анализов, а также исходя из анализа механизмов роста ленточных кристаллов со структурой алмаза можно сделать следующие выводы 1) описанные H-образные кристаллы первичного кремния в электротермических сплавах Al-35%Si представляют собой сечения ленточных кристаллов типа  $\langle 211 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ ; 2) характерная двутавровая форма первичных кристаллов кремния в сплавах Al-35%Si

подтверждает механизм роста ленточных кристаллов, предложенный Петровым Д.А. и Бухановой А.А. Этот механизм основывается на концепции формирования тетраэдрического ядра роста на базе входящего двугранного угла, который образуется при двойниковании. При этом двойникование вносит ориентационные изменения в процесс роста кристаллов и обеспечивает кристаллизацию вдоль плоскости двойникования с формированием в общем виде Н-образного морфологического типа в сечениях перпендикулярных направлению роста.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.С.Савельев, Н.С.Романова, В.И.Мазур Влияние жидкофазной обработки на структуру и свойства заэвтектического сложнолегированного силумина, Наукові праці ЕВТЕКТИКА IV, міжнародна конференція, Дніпропетровськ, Україна, 1997
2. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. -304с.
- 3.М.Флемингс Процессы затвердевания, "Мир", М. 1977;
4. М.Я.Дашевский, А.Н.Потерухин О механизме роста легированных дендритов антимонида индия и распределении в них примесей, Неорганические материалы, том IV, 1968, №9
5. С.А.Строителев О двух типах дендритов полупроводников и механизме их роста, Неорганические материалы, том IV, 1968, 1411-1415
6. Э.А.Демьянов, В.В.Смирнов, С.А.Строителев О росте пластинчатых и дендритных кристаллов при массовой



- кристаллизации Неорганические материалы, том IV, 1968, 1416-1419
7. R.D.Hamilton, R.G.Seidensticker, J. Appl.Phys., 31, №7,1165 (1960);
8. R.S.Wagner, Acta Metallurgica, 8, №1, 57 (1960);
9. Д.А.Петров К вопросу о механизме дендритного роста кристаллов с алмазной структурой, ДАН СССР, 1967, Том177, №5
10. А.А.Буханова, Д.А.Петров Рост дендритов <110> германия, Физика твердого тела, АН СССР, т.6., вып.8, 1964г.;
11. Д.А.Петров, А.А.Буханова О концепции входящего угла в применении к росту дендритов с алмазной структурой, Физика твердого тела, АН СССР, т.6., вып.11, 1964г.,стр.3331
12. Д.А.Петров, А.А.Буханова О механизме роста бездвойниковых дендритов <001> и однодвойниковых дендритов <112> германия, Неорганические материалы, том IV, 1968, №9, 1433-1436
13. Д.А.Петров, А.А.Буханова О механизме дендритного роста кристаллов германия с двумя и тремя двойниковыми плоскостями, Неорганические материалы, том IV, 1968, №9, 1439-1444.
14. А.А.Буханова, Д.А.Петров Рост дендритов германия в так называемых «трудных» направлениях, Физика твердого тела, АН СССР, т.6., вып.8, 1964г.

© Н.С.Романова, 2000г.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
РАСПЛАВОВ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ТЕРМИНАХ  
ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ.**

*И.М. Галушко, Ю.Н. Таран*

Национальная Металлургическая Академия Украины

г.Днепропетровск, Украина

В представляемой модели равновесное состояние описывается каноническим распределением, которое, следуя [1], можно записать в виде:

$$P = \exp [\beta \Phi (\bar{\mu}, \beta, V)] \exp \{ \beta [\bar{\mu} C - E(C)] \}, \quad (1)$$

где  $\Phi$  – обобщенный термодинамический потенциал, принимающий в состоянии равновесия свое минимальное значение;  $\bar{\mu}$  – химический потенциал;  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура;  $E$  – внутренняя энергия, зависящая от  $C$ -состава жидкости в перитектическом расплаве, а также от координат, импульсов и внутренних энергий частиц в расплаве.

Из выражения (1) путем суммирования по координатам, импульсам и внутренним состояниям частиц в жидкости перитектического расплава, заключенной в объеме  $V$ , можно найти распределение вероятности для  $C$ :

$$P(C) = V \int \rho \{dr\} \{dP\} = V \exp [\beta(\Phi + \bar{\mu}C)] \exp [-\beta E(C)] \{dr\} \{dP\},$$

где  $V$  – нормировочный множитель, а  $\rho$  – плотность жидкости перитектического расплава при температуре перитектической

горизонталю  $T_n$ . Поскольку интеграл по координатам и импульсам связан со свободной энергией  $F(C, \beta, V)$ , соответствующей данному значению переменной  $C$ , можно записать:

$$P(C) = V \exp \{ \beta [ \Phi(\bar{\mu}, \beta, V) + \bar{\mu}C - F(C, \beta, V) ] \} \quad (2)$$

В [1] отмечается, что используемая в термодинамике в качестве свободной энергии функция  $\bar{F}$  отличается от величины  $F(C, \beta, V)$  в выражении (2). Первая связана с термодинамическим потенциалом  $\Phi$  соотношением

$$\Phi \equiv \bar{F} - \mu \bar{C},$$

где  $\bar{C}$  — наблюдаемое в системе макроскопическое значение  $C$  и  $\bar{F} = F(\bar{C})$ . В силу этого соотношения (2) принимает вид:

$$P(C) = V \exp \{ -\beta [ F - \bar{F} - \mu (C - \bar{C}) ] \} \quad (3)$$

Если применить к  $F$  известные термодинамические тождества, то можно записать:

$$(\Delta F)_{TV} \equiv F - \bar{F} = \mu (C - \bar{C}) \quad (4)$$

Будем считать, что равновесный состав жидкости на перитектической горизонталю CL соответствует макроскопическому значению  $\bar{C}$ , т.е.  $C_L = \bar{C}$ , а значения переменной величины  $C = C_p$  — равновесному составу перитектической фазы.

Термодинамическая вероятность образования концентрационных флуктуаций состава  $C_p$  в жидкости состава

$C_L$ , описываемых в терминах процессов рождения – гибели, сводится к гауссовому распределению и определяется следующим выражением [1]:

$$W = (2\pi C_L)^{-0.5} \exp [-(C_P - C_L)^2 / (2C_L)] \quad (5)$$

Если значение  $C_P$  близко к  $C_L$ , то  $W$  возрастает и уместно предположение о том, что жидкость хорошо подготовлена к распаду. В ней могут возникать атомные ассоциации (дозародыши) перитектической фазы с высокой степенью симметрии. Это приводит к тому, что разделительная диффузия при росте кристаллов перитектической фазы осуществляется по кратчайшим путям; скорость их роста может оказаться большой (существенно больше скорости растворения первичных кристаллов), даже в условиях незначительных переохлаждений расплава ниже  $T_n$ .

Анализируя выражение (5), можно предположить, что в перитектических системах сплавов, где разность  $C_P - C_L$  мала, преимущественное развитие получит отдельная кристаллизация фаз, а в перитектических системах, где  $C_P$  значительно отличается от  $C_L$ , преимущественное развитие получит перитектическая реакция. Склонность системы к развитию перитектической реакции качественно можно оценить с помощью концентрационного критерия перитектической реакции [2], отражающего возможность конкурентной кристаллизации перитектической фазы по равновесной диаграмме состояния и в ходе отдельной кристаллизации фаз

$$K = (C_P - C_L) / (C_S - C_P) \geq 1$$

Здесь  $C_S$  — равновесный состав первичной фазы на перитектической горизонтали.

При  $K > 1$  в системе возможна перитектическая реакция; при  $K < 1$  преимущественное развитие получает раздельная кристаллизация фаз [3]. Значение  $K \geq 1$  связано с тем, что в подавляющем большинстве диаграмм состояния с перитектическим равновесием состав  $C_P$  расположен на перитектической горизонтали либо близко к составу  $C_S$ , либо близко к составу  $C_L$ .

Обозначим через

$$A = -(\Delta F)_{TV} = -\mu(C_P - C_L) \quad (6)$$

и будем называть эту величину сродством перитектической реакции. Сродство перитектической реакции является мерой ее удаленности от состояния равновесия в условиях исчезающе малых переохлаждений расплава ниже  $T_P$  и играет роль обобщенных сил, вызывающих развитие реакционных потоков в соответствии с равновесной диаграммой состояния. Как следует из формулы (6), сродство перитектической реакции  $A$  возрастает с увеличением разности  $C_P - C_L$ .

Покажем взаимосвязь сродства перитектической реакции  $A$  с соответствующими потоками, определяющими развитие перитектической реакции. В соответствии с [1] плотность производства энтропии в закрытой системе можно записать в виде:

$$\sigma \equiv -\sum j_i \nabla (\mu_i / T) + \omega (A / T) \quad (7)$$

Анализ выражения (7) при  $T = \text{const}$  показывает, что  $\sigma$  линейно зависит от величин  $j_i$  и  $\omega$ , которые можно считать потоками,

связанными с необратимыми процессами в ходе перитектической кристаллизации. Здесь  $\omega$  — скорость перитектической реакции, определяемая как производная выхода перитектической реакции ( $\epsilon$ ) по времени. Величина  $\sigma$  также линейно зависит от величин  $\nabla(\mu_j / T)$  и  $(A / T)$ , которые можно рассматривать как обобщенные силы  $X_k$ , вызывающие эти потоки. Таким образом,

$$\sigma = -\sum_k j_k X_k, \quad (8)$$

$$j_{i, \text{диф}} = j_j, \quad X_{j, \text{диф}} = -\nabla(\mu_j / T), \quad (9)$$

$$j_{\text{реакц}} = \omega, \quad X_{\text{реакц}} = A / T. \quad (10)$$

Соотношения (9) выражают обобщенные силы и потоки, связанные с формированием перитектических кристаллов в процессе раздельной кристаллизации фаз. Соотношения (10) показывают обобщенные силы и потоки, соответствующие реализации перитектической реакции.

Поскольку рассматриваются условия, близкие к равновесным в системе, изотропной относительно скорости перитектической кристаллизации, т.е. к кинетическому режиму, когда скорость перитектического превращения не лимитируется диффузией через оболочку перитектической фазы, можно считать, что процесс идет в области линейности необратимых процессов и записать:

$$j_k = \sum_{kl} L_{kl} X_l, \quad (11)$$

Матрица феноменологических коэффициентов  $L_{kl}$  в соответствии с соотношением взаимности Онзагера симметрична:

$$L_{kl} = L_{lk}.$$

Анализ выражений (10) и (11) показывает, что скорость перитектической реакции  $\omega$  пропорциональна сродству перитектической реакции  $A$ . В том случае, когда  $C_p$  намного больше  $C_L$ , существенно возрастает  $A$  и соответственно возрастает  $\omega$ . Поток  $j_{\text{реакц}}$  преобладает над потоком  $j_{\text{диф}}$ . При малой разнице  $C_p - C_L$  величина  $A$  незначительна. В этом случае  $j_{\text{диф}} > j_{\text{реакц}}$ , и преимущественное развитие получает раздельная кристаллизация фаз.

В соответствии с изложенными модельными представлениями при кристаллизации расплавов перитектических систем с критерием перитектической реакции  $K > 1$  должна реализоваться перитектическая реакция, так как в этих системах разность  $C_p - C_L$  существенна и они должны обладать большим сродством перитектической реакции. В системах с  $K < 1$  разность  $C_p - C_L$  невелика. Такие системы обладают незначительным сродством перитектической реакции и при их кристаллизации преимущественное развитие может получить раздельная кристаллизация фаз.

Собственные и литературные данные исследований механизма кристаллизации восемнадцати систем перитектических сплавов свидетельствуют об адекватности предлагаемой термодинамической модели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Галушко И.М., Таран Ю.Н. Докл. Ан УССР. Сер. А. 1979, № 9, с. 765.
3. Галушко И.М., Таран Ю.Н., Кленина С.Я., Лисица Е.П. Изв. АН СССР. Металлы, 1980, № 2, с. 199.

©И.М. Галушко, Ю.Н. Таран, 2000г.

## МЕЖДУФАЗОВАЯ СЕГРЕГАЦИЯ И НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЭВТЕКТИКА В ПЕРИТЕКТических СТАЛЯХ

А.И. Яценко, Н.И. Репина, П.Д. Грушко

Институт чёрной металлургии НАН Украины,  
г. Днепропетровск, Украина

Кристаллизация многих Fe-сплавов происходит по перитектическому механизму  $ж \rightarrow \alpha(\delta) + ж_{ост.}$ ,  $\alpha(\delta) + ж_{ост.} \rightarrow \gamma$ , междуфазным распределением компонентов  $ж \leftrightarrow \alpha(\delta)$ ,  $ж \leftrightarrow \gamma$ ,  $\alpha(\delta) \leftrightarrow \gamma$  и развитием ликвации в жидкости и твердофазной сегрегации. Фазовый тип кристаллизации может быть постоянным, либо изменяется в связи с образованием ликвационных (неравновесных) фаз:  $ж \leftrightarrow \alpha(\delta) + ж_{ост.}$ ,  $\alpha(\delta) + ж_{ост.} \leftrightarrow \gamma + ж_{лик.}$ ,  $ж_{лик.} \leftrightarrow ЛФ$ . Так, в сплаве Fe-C-M, при низкой концентрации C и M,  $ж_{ост.} \rightarrow \gamma$ ; при низкой концентрации C и высокой – M ( $M_\alpha$  = стабилизатор Fe<sub>α</sub>) возможно  $ж_{лик.} \rightarrow \alpha(\delta)$ ; при высокой концентрации C и M вероятен переход от перитектической к эвтектической кристаллизации:  $ж_{лик.} \rightarrow \gamma + K$  (K - карбид Fe, M) или  $ж_{лик.} \rightarrow \alpha(\delta) + ЛФ$  (ЛФ – инетрметаллид Fe<sub>m</sub> M<sub>n</sub>, Fe<sub>m</sub> M<sub>n</sub> · C). Сегрегация  $\alpha(\delta) \leftrightarrow \gamma$  по интенсивности соизмерима с ликвацией и может так же влиять на фазово-структурные изменения.

Мы исследовали кристаллизацию углеродистых перитектических сплавов (типа конструкционных сталей), легированных  $\gamma$  - или  $\alpha$  - стабилизаторами ( $M_\gamma = Mn, Ni, Cu$ ;  $M_\alpha = Cr, Mo, Si, Al, P$ ). Процесс, в основном, двустадийный. На первой стадии образуется первичный феррит  $\alpha(\delta)$  дендритного строения ( $ж \rightarrow \alpha(\delta) + ж_{ост.}$ ), на второй – перитектический аустенит  $\gamma$  вокруг и внутри дендритов, который растёт в жидкость ( $ж_{ост.} \rightarrow \gamma$ ) и в феррит ( $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ ), по ободковому механизму при двухфазном контакте  $ж/\gamma$  и  $\gamma/\alpha(\delta)$ .



В сплавах с  $M_\alpha = Si, P$  при  $M_\alpha/C \gg 1$  сохраняется частичный трёхфазный контакт  $\gamma/\alpha(\delta)$ .

Концентрация  $M_\gamma$  увеличивается в фазах  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ , концентрация  $M_\alpha$   $\gamma \rightarrow \alpha(\delta) \rightarrow \delta$ . Поэтому при перитектической кристаллизации ликвация  $M_\gamma$  по направлению прямая – от минимума в оси ветви до максимума в междуветвии. Концентрация  $M_\alpha$  в аустенитном ободке может быть ниже, чем в осевой зоне и в междуветвии, а ликвация поэтому двойная. Прямая ликвация  $Mn$  и др. не влияет на механизм кристаллизации остаточной жидкости ( $J_{ост} \rightarrow \gamma$ ), повышая только устойчивость аустенита, ликвация  $Cr, Mo$  вызывает образование карбидной эвтектики ( $J_{ост} \rightarrow \gamma + K$ ), а ликвация  $Si, Al, P$  - образование интерметаллидных эвтектик ( $J_{лик} \rightarrow \gamma + Fe_mSi (Al)_n C_x, J_{лик} \rightarrow \gamma + Fe_3P (Fe_2P)$  или  $J_{лик} \rightarrow J_{лик}' + \alpha(\delta)$ ,  $J_{лик}' \rightarrow + \alpha(\delta) + Fe_2P$ ). Участки эвтектики в дендритных междуветвиях раздельны или образуют сплошную пограничную сетку.

Ликвационная неоднородность может сочетаться с сегрегацией в процессе ободкового роста аустенита. Увеличение в нём концентрации  $M_\gamma$  повышает прямую ликвацию, а увеличение в непревращённом феррите концентрации  $M_\alpha$  усиливает эффект двойной ликвации. В зависимости от фазового состава, скорости  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  превращения и внутрифазовой диффузии в пограничной зоне  $\gamma/\alpha(\delta)$  возможны динамические концентрационные изменения. Это может влиять на локальную устойчивость одной или обеих контактирующих фаз. Рассмотрим, например, два варианта концентрационно-структурных изменений при сегрегации  $M_\alpha$ .

1. В условиях перераспределения между фазами  $\alpha(\delta) \leftrightarrow \gamma$  скорость диффузии  $M_\alpha$  в феррите достаточна для отвода избытка  $M_\alpha$

от межфазовой границы и предотвращения концентрационного пика, обеспечивая постепенный приток  $M_\alpha$  в остаточный феррит и повышая его устойчивость в осевых зонах дендрита. Поэтому в них либо превращение  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  тормозится, либо образуется малоустойчивый аустенит, который при охлаждении легко превращается в феррит,  $\gamma \rightarrow \delta$ .

2. Скорость отвода  $M_\alpha$  недостаточна для предотвращения накопления вблизи фронта  $\gamma/\alpha(\delta)$  и образования концентрационного максимума, величина которого может зависеть от степени превращения, а положение – от продвижения фронта, теснящего концентрационную волну  $M_\alpha$  от поверхности ветви к оси. При образовании концентрационного пика в слое феррита отдалённом от оси, его устойчивость увеличивается. Тогда в аустенитизированной матрице могут сохраняться участки остаточного феррита, расположенные вдоль границы  $\alpha(\delta)/\gamma$ , вокруг «сердцевины» ветви: их окружает аустенит перитектического происхождения, а с внутренней стороны расположен аустенит, образовавшийся по полиморфному механизму при охлаждении ( $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ ) из феррита с недостаточно высокой концентрацией  $M_\alpha$ . В сплавах с Si, Si+Cr, P+Si и др. можно обнаружить ферритные кольца в гетерогенном аустените (рис. 1).

Наиболее сложная обстановка, вероятно, возникает в высокофосфористых сплавах при росте аустенитного слоя и создании в пограничном слое феррита условий для образования включений фосфида (возможно также – агрегатов  $Fe_3P-Fe_3C$ ). Взаимодействие комплекса «матрица – выделения» при температурах  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ , выше эвтектического ликвидуса, может привести к локальному контактному плавлению  $\alpha(\delta) + Fe_3P \rightarrow ж$  или  $\alpha(\delta) + \gamma + Fe_3P \rightarrow ж$ . Поскольку внутридендритное плавление

происходит при незаконченной кристаллизации междендритной ликвационной жидкости, возможны различные варианты этого процесса.



рис. 1

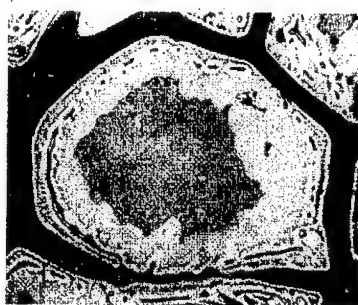


рис. 2

1. При росте перитектического аустенита вокруг феррита частично сохраняется контакт  $\delta/\gamma/\alpha(\delta)$  и граница  $\gamma/\alpha(\delta)$  сообщается с жидкостью в междуветвиях. Это может облегчить пограничное подплавление и способствовать его продолжению на данной стадии превращения, с сохранением связи новой и ликвационной жидкости (рис. 2).

2. Внутреннее плавление на границе  $\gamma/\alpha(\delta)$  начинается автономно, но затем сплошность аустенитного слоя нарушается и устанавливается капиллярная связь «подкорковой» междендритной жидкости. Морфология структуры по обоим вариантам сходная. Плавление сопровождается образованием новых каналов, растворением и наращиванием перемычек. При охлаждении оно заканчивается образованием участков фосфидной эвтектики внутри дендритной ветви, изолированных или сообщающихся с эвтектикой в междуветвиях.

3. Процесс плавления на всех этапах зарождения и роста жидкости в зоне подвижной границы  $\gamma/\alpha(\delta)$  происходит при полном отсутствии контакта с наружной жидкостью. Форма и расположение участков фосфидной эвтектики, вплоть до оси ветви, определяются

условиями её дрейфа при перемещении фронта превращения и профилем этого фронта (рис. 3, 4).



рис. 3



рис. 4

Таким образом, в первичной структуре сталей перитектического типа возможны эффекты твёрдофазного перераспределения элементов и твёрдорастворной сегрегации. Результатом этого в определённых концентрационных и термокинетических условиях может быть внутрикристаллическое плавление в первичных ферритных дендритах при  $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$  превращении, с образованием подвижного слоя жидкости эвтектического состава внутри дендритов наряду с ликвационной жидкостью в междуветвиях.

©А.И. Яценко, Н.И. Репина, П.Д. Грушко, 2000г.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО И ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЯХ

*Е.П.Калинушкин, В.В.Коваленко*

Национальная Металлургическая Академия Украины,  
г.Днепропетровск, Украина

Структура отливок из теплостойких сталей зависит от многих термокинетических факторов определяющих условия затвердевания этих сталей.

В подавляющем большинстве случаев затвердевание рассматриваемых сталей происходит по следующей схеме. На первом этапе кристаллизации происходит выделение кристаллов  $\delta$ -феррита. Последующее превращение  $\delta$ -феррита и жидкости в аустенит происходит с высокими скоростями и сопровождается на первой стадии образованием разветвленного прерывистого ободка аустенита на границе  $\delta$ -феррит / жидкость, затем формированием на межфазной границе раздела  $\delta$ -феррит / аустенит тонкой прослойки жидкой фазы, сообщающейся с основным ее количеством посредством каналов. Далее происходит образование разветвленной дендритной структуры перитектического аустенита. Неотъемлемой чертой перитектической реакции в исследуемых сталях является наличие непрерывной прослойки жидкой фазы на границе  $\delta$ -феррит / аустенит. Скорость и степень завершенности перитектического превращения зависит от химического состава стали (количества феррито- и аустенитостабилизаторов), температуры нагрева стали перед кристаллизацией (степени гомогенности ОЦК ближнего порядка расплава), скорости охлаждения при кристаллизации.

При изменении скорости охлаждения при кристаллизации температурный интервал перитектического превращения накладывается на температурный интервал эвтектического, таким

образом, скорость и завершенность перитектической реакции непосредственно влияет на объем и морфологию эвтектической составляющей. При высоком содержании аустенитостабилизирующих элементов в стали 4Х5МФА степень завершенности перитектической реакции при квазиравновесном затвердевании высока (близка к 100 %) и эвтектическое превращение в жидкофазных прослойках и каналах, образовавшихся в результате перитектической реакции, осуществляется с образованием тонкого конгломерата фаз. Разветвленный фронт кристаллизации аустенита и соответственно дисперсность эвтектических карбидов способствует образованию однородной структуры. Ускорение процесса кристаллизации стали 4Х5МФСА способствует появлению в структуре остаточного  $\delta$ -феррита. Таким образом, изменение скорости кристаллизации способствует изменению соотношения объемов фаз, участвующих в перитектическом превращении. В нашем случае за счет образования более разветвленного фронта кристаллизации увеличивается необходимый для реализации реакции объем жидкого расплава, при этом общее количество жидкой фазы с изменением скорости охлаждения при затвердевании изменяется незначительно.

Для сталей типа 3Х3М3 при наличии большего количества ферритостабилизаторов характерно образование эвтектики на базе карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Ускоренное охлаждение в интервале перитектической реакции способствует расширению ее температурного интервала, повышению степени ее завершенности, измельчению зерен и увеличению объемной доли внутрикристаллической жидкости, участвующей в превращении, что в свою очередь определяет образование более дисперсных эвтектических карбидов, равномерно распределяющихся в матрице, и формированию более легированного твердого раствора.

Несмотря на влияние скорости охлаждения на кинетику перитектического превращения, механизм реакции остается неизменным и значительная часть расплава оказывается в осевых участках первичных зерен, формируя тонкие прослойки и сферические микрообласти. Это оказывает значительное влияние на диспергирование первичной зеренной структуры. Разветвление жидкофазных прослоек и связанное с этим уменьшение их толщины благоприятно влияет на морфологию заэвтектической составляющей, которая часто формируется по механизму тонкого конгломерата фаз.

Таким образом, можно отметить, что расширение либо сужение температурного интервала перитектической реакции благодаря воздействию термокинетических факторов способствует изменению температурного интервала эвтектического превращения. При этом в стали 4X5МФА при высокой скорости и узком температурном интервале перитектического превращения можно наблюдать практическое выклинивание эвтектической реакции с образованием в каналах тонкодисперсной квазиэвтектики или тонкого конгломерата фаз.

©Е.П.Калинушкин, В.В.Коваленко, 2000г.

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМ И КИСЛОРОДОМ НА  
КИНЕТИКУ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
СПЛАВА Al – 22%Si**

*А.В.Мазур*

Национальная Металлургическая Академия Украины,  
г.Днепропетровск, Украина

**1. Введение**

Востребованность металлических конструкционных материалов современной промышленностью зависит, в первую очередь, от соотношения уровня их служебных свойств и экономических показателей производства изделий из этих материалов. Оптимальная структура сплавов и композиционных материалов обеспечивает необходимый уровень их служебных свойств, однако технологические приемы по достижению заданной структуры по-прежнему остаются весьма дорогостоящими и, зачастую, экологически вредными. В частности, за последние 15 лет ни на одном из предприятий, производящих отливки из силуминов и других сплавов на основе алюминия (за исключением завода «Поршень», г. Алма-Ата) не был внедрен новый технологический процесс, который бы обеспечивал улучшение качества изделий и снижение брака при одновременном удешевлении производства. Некоторые заводы отказываются от применения дорогостоящих и ядовитых модификаторов, нанося ущерб качеству изделий.

В то же время наметились определенные достижения [1] по успешному внедрению экономичной технологии, основанной на температурной обработке расплава. Новые технологические приемы разработаны на базе закономерностей влияния температуры расплава на перестройки упорядоченных структур в жидкой фазе и зависимости от них фазового состава, механизма и кинетики



кристаллизации и твердофазных превращений. Эти факторы определяют служебные свойства отливок. Основные научные положения работы подтверждены независимыми исследованиями [2].

В настоящей работе исследовано влияние наиболее распространенных примесей кислорода и железа на устойчивость избыточных кристаллов метастабильных  $\eta$ - и  $\omega$ -фаз и на последовательность фазовых переходов при изотермической кристаллизации заэвтектического сплава Al-Si.

## 2. Материалы и методика

Материалом исследования служил сплав системы Al – Si, изготовленный путем сплавления алюминия А99 (ГОСТ 11069-74) и кремния (ГОСТ 19658-81) Химический состав сплава (масс. %) : Si - 22,0 ; Fe < 0,018; Ti < 0,001; Cu < 0,002 ; Zn < 0,0015 , прочие примеси < 0,001.

В качестве плавильного агрегата и термостата использовали печи сопротивления с внутренними корпусами из магнезита , нихромовыми нагревателями , изолированными от воздушной среды. Хромель-алюмелевые термопары  $\varnothing$  0,2 мм в тонких алундовых чехлах были включены в контрольно-измерительные приборы, имеющие собственную погрешность измерений < 0,01 %. Временной интервал изменения температуры расплава при изотермической выдержке и кристаллизации  $\tau = 4,0$  с.

Тигли высотой 15 мм , внутренним диаметром цилиндра 2,5мм, толщиной стенки 0,25 мм изготовили из спектрально чистого графита. Образцы исследуемого силумина полностью заполняли внутренние пространства тиглей. После загрузки образца каждый тигель закрывали графитовой крышкой.

Рабочей средой термостата служил расплав того же состава, что и исследуемый силумин. Масса рабочей среды термостата

превосходила суммарную массу исследуемого образца, тигля и погруженную в термостат часть подвески тигля более, чем в 100 раз, что позволило минимизировать тепловые колебания, возникающие при введении более горячего образца в рабочую среду термостата. Время транспортировки образца из печи начального нагрева в термостат, а затем в закалочную среду ( вода со льдом ) не превышало 0,5 с. Выход температуры образца при транспортировке из интервала  $T_{\text{нач}} - T_{\text{изотерм. выд}}$  таким образом, был исключен.

Временные интервалы изотермических выдержек выбирали в соответствии с [3] по соображениям наилучшей сопоставимости результатов. Интервалы выдержек составляли ( с ): 3 ; 5; 7; 15; 20 ; 37. Температурный интервал изотермических выдержек  $510 - 750^{\circ}\text{C}$ , шаг изменения температуры  $10^{\circ}$ . Начальную температуру нагрева расплава  $830^{\circ}\text{C}$  выбрали с учетом заводской производственной практики. Сплав выдерживали не менее 30 мин при температуре начального нагрева с целью его термодинамической стабилизации. Исследования микроструктуры образцов проводили по стандартным методикам на оптическом приборе «Neophot-32» и растровом электронном микроскопе «JSM-35».

Легирующие элементы вводили в расплав в виде порошков. Применяли химически чистое железо и  $\text{SiO}_2$  ( в качестве кислородосодержащей лигатуры ). После легирования базового силумина получили два сплава с химсоставом, отличающимся от состава базового сплава : в первом случае сплав содержал 2 масс.% Fe и во втором 2 масс.% O.

### 3. Результаты эксперимента

При исследовании микроструктуры образцов после изотермической кристаллизации обнаружены те же структурные составляющие, что и в работе [3]. Оставшаяся после изотермической выдержки жидкая фаза не превращается в

квазиэвтектику, а распадается на ограниченные первичные кристаллы и тонкодифференцированные эвтектики. Морфология и объемные доли эвтектических составляющих весьма различаются в зависимости от условий приготовления образцов. Разница в сечениях закалочных избыточных кристаллов и кристаллов изотермического роста достигала 8–10 раз. Это позволяло четко идентифицировать их зарождение в расплаве и определить длительность инкубационного периода. Так же, как и в работе [ 3 ], обнаружены избыточные кристаллы типа K1, K2 и K3, изначально (при изотермической выдержке) представлявшие собой метастабильные промежуточные фазы типа силицидов с растворёнными в них примесными атомами Fe и O, на которых в процессе охлаждения сформировались кристаллы Si. Они являются псевдоморфозой кремния по кристаллам этих метастабильных фаз. Обнаружены также и все показанные в [ 1 ] морфологические типы поликристаллитов и конгломератов совместно растущих фаз. Контрастных различий в морфологии избыточных кристаллов и поликристаллитов в образцах, легированных Fe и O, и в базовом сплаве не наблюдали.

В результате исследования сплава, легированного 2 масс.% кислорода построена диаграмма изотермической кристаллизации - рис.1, сплошные линии.

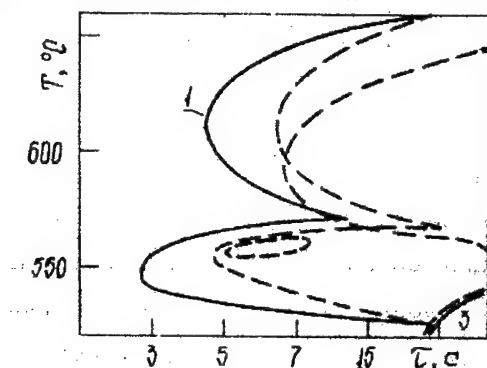


Рис.1 Диаграмма изотермической кристаллизации сплава Al-Si-O.

Пунктирными линиями намечены кривые начала и окончания кристаллизации базового сплава [1]. Выше 730°C, как и в случае [3], сохраняется жидкофазная область, устойчивая во всем временном интервале изотермических выдержек. Ниже 730°C начинается низкотемпературная область зарождения и роста первичных кристаллов метастабильной фазы. Инкубационный период от 0°C до начала зарождения твердой фазы по сравнению с нелегированным базовым сплавом сократился с 10 с до 5 с. Избыточных кристаллов  $\beta$ -Si, изоморфных первичным кристаллам  $\omega$ -фазы, в исследованном временном интервале не наблюдали.

В интервале температур 570-580°C наблюдали относительный рост устойчивости жидкой фазы. Первые кристаллы  $\eta$ -фазы здесь зарождались через 15 с после начала изотермической выдержки при 570°C.

В интервале 570-540°C резко уменьшается продолжительность периода зарождения твердой фазы. Например, при 550°C первичные кристаллы образуются уже через 3 с после начала выдержки, в то время, как в нелегированном сплаве – через 7 с. В образцах после закалки в виде избыточных кристаллов обнаружили только  $\beta$ -Si изоморфный  $\eta$ -фазе, но нигде не было обнаружено избыточных кристаллов изоморфных  $\omega$ -фазе. Таким образом, «островки» устойчивости  $\eta$ -фазы в нелегированном базовом сплаве превратился в полномасштабную область при легировании сплава 2 масс.% O, при этом полностью подавлялось зарождение конкурирующей метастабильной  $\omega$ -фазы.

При 530°C опять увеличивалась устойчивость жидкой фазы, после 20 с изотермической выдержки обнаруживали свидетельства одновременного зарождения и бурного роста первичных кристаллов

и кооперативно растущих кристаллитов эвтектического и перитектического генезиса.

Таким образом, в сплаве, легированном кислородом, первоначально нагретом до 830°C, в интервале 750-510°C за время до 37 с включительно происходят следующие процессы изотермических превращений:

750 – 730° С: Ж → Ж<sub>устойчивая</sub>

720 – 590° С: Ж<sub>нач.</sub> → Ж + η

580 – 570° С: Ж<sub>нач.</sub> → Ж<sub>повыш.уст.</sub> → Ж + η

560 - 530° С: Ж<sub>нач.</sub> → Ж + η → Ж + η + α + (η + α)<sub>э</sub> →

Ж + η + α + (α + β)<sub>э</sub> → α + β + (α + β)<sub>э</sub> + (α + AlFeSi)<sub>э</sub>.

При исследовании сплава, легированного 2 масс % Fe, процесс структурообразования при изотермических выдержках также имел существенные отличия от процесса в базовом сплаве - рис.2.

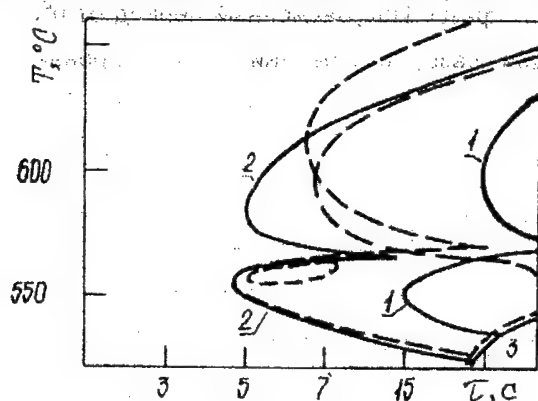


Рис.2 Диаграмма изотермической кристаллизации сплава Al-Si-Fe.

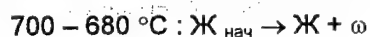
При температурах изотермических выдержек от 750 до 700°C жидкая фаза устойчиво существовала во всем исследованном временном интервале. Первые избыточные кристаллы β-Si в закаленных образцах, указывающие положение первичных кристаллов ω-фазы и изоморфные им, появились при условиях изотермической выдержки: 700°C, 37 с. Со снижением температуры

выдержки инкубационный период зарождения  $\omega$ - кристаллов быстро уменьшается и при  $580^{\circ}\text{C}$  первичные кристаллы  $\omega$ -фазы обнаруживали уже через 5 с после начала выдержки. В базовом сплаве в температурном интервале  $750\text{--}580^{\circ}\text{C}$  наиболее ранние  $\omega$ -кристаллы появлялись через 7 с при  $580^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, при легировании инкубационный период уменьшается.

В интервале  $580\text{--}570^{\circ}\text{C}$  устойчивость жидкой фазы возросла, первичные кристаллы  $\omega$ -фазы зарождались после 15 с выдержки. В интервале  $560\text{--}540^{\circ}\text{C}$  инкубационный период зарождения  $\omega$ -фазы опять сократился до 5 с при  $550^{\circ}\text{C}$ . При  $530^{\circ}\text{C}$  устойчивость жидкости опять возросла. Через 37 с изотермической выдержки при этой температуре наблюдали следы одновременного зарождения и бурного роста первичных кристаллов и кристаллитов совместно растущих фаз.

В отличие от ситуации в сплаве, легированном кислородом, в сплаве, легированном железом, не происходило полное подавление образования первичных кристаллов основной конкурирующей метастабильной  $\eta$ -фазы, однако длительность инкубационного периода до начала зарождения  $\eta$ -кристаллов по сравнению с процессом в базовом нелегированном сплаве возросла. Так при  $600^{\circ}\text{C}$  инкубационный период для  $\eta$  увеличился от 7 с до 20 с, при  $550^{\circ}\text{C}$  - от 5 с до 15 с соответственно.

Таким образом, в сплаве, легированном 2 масс.% Fe, первоначально нагретом до  $830^{\circ}\text{C}$ , в интервале температур  $750\text{--}510^{\circ}\text{C}$  при изотермических выдержках от 3 с до 37 с включительно происходят следующие процессы изотермических реакций:



680 – 590 °C :  $Ж_{нач} \rightarrow Ж + \omega \rightarrow Ж + \omega + \eta$

580 - 570 °C :  $Ж_{нач} \rightarrow Ж_{повыш. уст.} \rightarrow Ж + \omega \rightarrow Ж + \omega + \eta$

560 - 530 °C :  $Ж_{нач} \rightarrow Ж + \omega + \eta \rightarrow Ж + \eta + (\omega + \eta)_2$

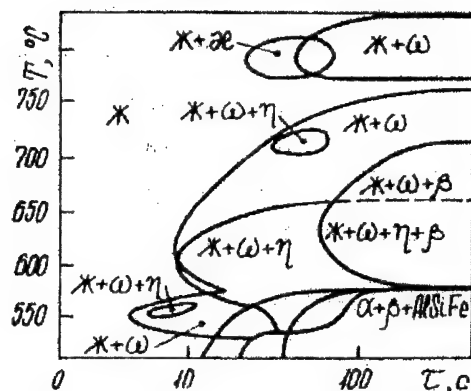


Рис.3 Диаграмма изотермической кристаллизации сплава Al-22Si.

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

Метастабильные фазы, образующиеся первыми в процессе кристаллизации сплава, содержат некоторое количество элемента - стабилизатора, без которого их термодинамическая устойчивость весьма существенно снижается, или не является достаточной для образования первичных кристаллов.  $\eta$ -фаза является твердым раствором кислорода в силициде, содержащем 18,5 масс.% Si. Силлиманит и  $\eta$ -силицид могут образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов, т.к. их решетки изоморфны и имеют близкие параметры.

$\Omega$ -фаза, стабилизируемая примесным железом, имеет гексагональную кристаллическую решетку. Железоалюминиевый силицид  $Fe_3Si_2Al_{12}$  ( $\alpha$ -фаза) изоморфен  $\omega$ -фазе [ 4 ]. Следовательно, между ними также может располагаться непрерывный ряд твердых растворов, различающихся содержанием Si.

Время жизни и степень метастабильности  $\eta$ - и  $\omega$ - фаз зависят от содержания элемента - стабилизатора (O для  $\eta$ - и Fe для  $\omega$ -фазы)

в сплаве. В высокочистых двойных сплавах Al-Si эти промежуточные фазы имеют весьма малую степень стабильности и самопроизвольно распадаются вследствие малого содержания стабилизирующих элементов. Быстрота самопроизвольного распада не позволила зафиксировать эти фазы в предыдущих работах. Прямая регистрация метастабильных фаз методом рентгенофазового анализа в работе [1] и последующих стала возможной только после допуска в исследуемые сплавы достаточного количества элементов-стабилизаторов.

Не вызывает сомнений, что данный результат может найти прямое промышленное применение. Например, объемную долю охрупчивающей эвтектики ( $\alpha$ +AlFeSi) можно регулировать технологическими мероприятиями стабилизации  $\omega$ -фазы путем варьирования температуры начального нагрева и разливки расплава и скоростью его охлаждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мазур А.В. Закономерности кристаллизации заэвтектических силуминов и их применение в технологии поршневого сплава АК21М2,5Н2,5Р // Дисс. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск. – 1988. – 131 с.
2. Пресняков А.А. и др. Металлические расплавы, их затвердевание. Алматы, изд. «Гылым», 1994, 208 с.
3. Mazur, A.V. Mazur Isothermal Solidification and Metastable Heterogeneous Equilibrium in Al-21,5Si Alloy. Aluminum Alloys-90, Proc. Of the Sec. Int. Conf. On Aluminum Alloys. Oct., 1990, Beijing, China. Pergamon –CNPIEC Joint Venture.
4. Мондолфо Л.М. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М., Металлургия, 1979, 639 с.

© А.В.Мазур, 2000г.



## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕМ И КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ЭВТЕКТИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

*М.О.Матвеева, Г.Е.Белай, В.Н.Беспалько, Т.А.Соколова*

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г. Днепропетровск, Украины

Повышение эксплуатационных свойств износостойких чугунов на протяжении длительного времени остается актуальной задачей. Высокое качество отливки обеспечивается, в основном, однородностью структуры и свойств матрицы сплава, а добавка инокулирующего модификатора алюминия, как известно, инициирует зарождение графита при кристаллизации чугуна.

Эти закономерности подтверждены комплексными исследованиями структуры отливок из доэвтектических чугунов следующего химического состава (% по массе): углерод 2,8-2,9; марганец 0,40-0,45; кремний 0,70-0,75; хром 0,09-0,10; ванадий 0,29-0,30; РЗМ 0,25. Содержание алюминия и ультрадисперсного порошка (УДП) карбидообразующего варьировали в интервале: алюминий от 2,0 до 6,0%; УДП от 0 до 0,1%. В качестве карбидообразующего УДП использовали карбонитрид титана.

Температурные параметры кристаллизации опытных чугунов исследовали методом высокотемпературного дифференциального анализа. Обработка полученных данных показала, что зависимость температуры начала и конца эвтектической кристаллизации  $T_{эн}$  и  $T_{эк}$  описывается уравнениями:

$$T_{эн} = 1074 + 14,91PЗМ + 5,97Mn - 30,36Cr - 57,62V + 60,83TiCN$$

$$T_{эк} = 1057 + 40,61PЗМ + 6,79Mn - 27,09Cr - 51,25V + 62,08TiCN$$

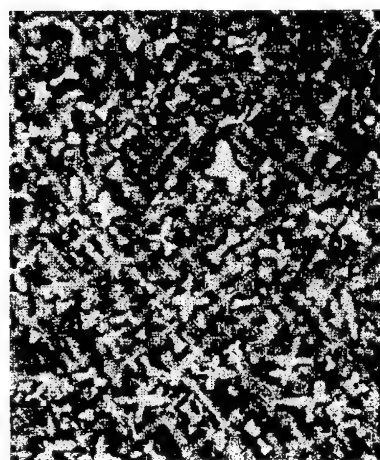
Влияние степени легирования на интервал кристаллизации имеет четко выраженный экстремальный характер. Наибольшее

влияние на параметры кристаллизации белого чугуна оказывает легирование ванадием и карбонитридом титана.

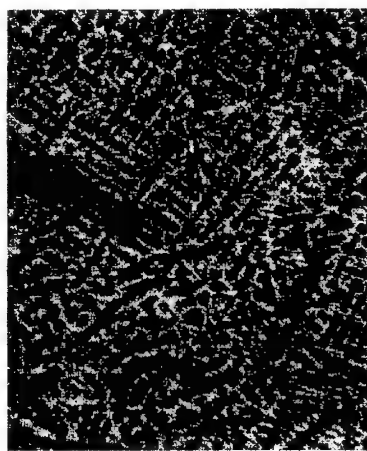
От металла каждой плавки отбирали образцы для металлографических исследований.

Металлографический анализ отобранных образцов свидетельствует, что легирование чугуна алюминием способствует осуществлению реакции  $\text{Ж} \rightarrow \text{А} + \text{Г}$  и в структуре всех опытных плавок наблюдали образование включений графита (рис.1 а,б).

Введение в сплав карбидообразующих УДП приводит к образованию карбидной эвтектики и повышенному содержанию карбидов в металлической матрице чугуна (рис.2 а,б). Эвтектоидный распад аустенита для всех исследуемых плавок проходил, в основном, с образованием перлита, и лишь в некоторых участках эвтектоидный

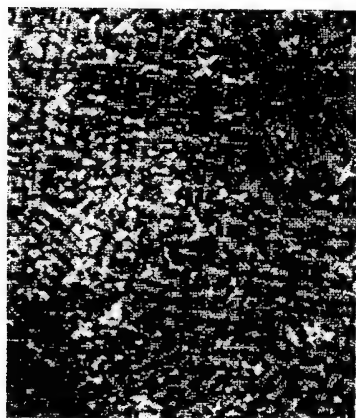


а

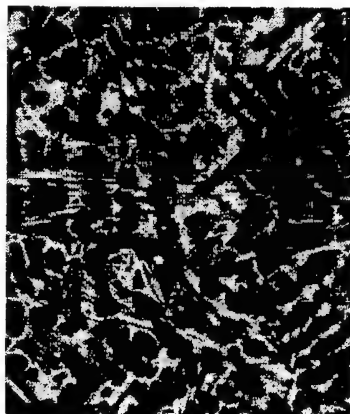


б

Рис.1. Структура чугуна с 2% алюминия (а), 6% алюминия (б)  
x 100



а

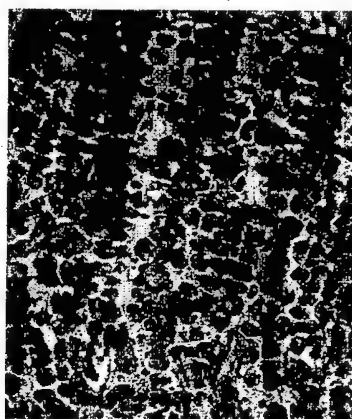


б

Рис.2. Структура чугуна с 2% Al и 0,1% УДП (а); 6% Al и 0,1% УДП (б)  
x100



а



б

Рис.3. Структура чугуна с различной степенью  
химической однородности  
x250

распад осуществлялся по реакции  $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ , как по нормальному, так и по аномальному механизму.

Таким образом, металлографический анализ образцов исследуемых чугунов показал, что микроструктура отливок содержит карбидную фазу, графит, феррит, перлит, а также мелкодисперсные карбиды и карбонитриды легирующих и примесных элементов. Влияние легирующих элементов на число включений на  $1 \text{ мм}^2$  ( $h$ ) их размер ( $d$ ) можно представить уравнениями:

$$h = -0,84 - 11,2\text{Mn} - 44,1\text{V} - 1,7\text{Cr} + 197,95\text{TiCN} - 5,9\text{PЗМ} \text{ (шт/мм}^2\text{)}$$
$$d = 2,4 - 1,2\text{Mn} - 3,9\text{V} - 1,4\text{Cr} + 29,3\text{TiCN} - 8,4\text{PЗМ} \text{ (мкм)}$$

Однако количественное соотношение фаз и степень химической однородности этих фаз различна (рис.3). В отливках с низким содержанием алюминия до 2% количество карбидной фазы велико и составляет примерно 50-60%, она располагается в междуветвиях дендритных кристаллов аустенита. Повышение содержания алюминия в чугуне до 6% приводит к изменению характера литой структуры: снижается количество карбидной фазы до 35-40% и уменьшается размер ее включений, расположение которых становится более равномерным. Анализ микроструктуры образцов свидетельствует о том, что к моменту начала эвтектоидного распада аустенит химически неоднороден. Из-за сильной ликвации, по-видимому, алюминия, продукты его распада могут иметь различное строение: перлит может содержать цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) или сложный карбид типа  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$ . Такое различие в микроструктуре чугуна исследуемых плавов должно оказывать влияние, как на общий уровень свойств металла отливок, так и на уровень свойств отдельных структурных составляющих.

Действительно при повышении содержания алюминия с 2 до 6% микротвердость продуктов распада аустенита повышается более чем на 20%, что может быть связано с перераспределением основных и примесных элементов в аустените.

Добавка карбидообразующих УДП способствует повышению микротвердости как карбидной фазы, так и эвтектоида примерно на 10-15%.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами микроструктурного анализа и позволяют сделать вывод, что изменение распределения формы и размеров карбидной фазы в отливках с повышенным содержанием алюминия (6%) благоприятно влияет на свойства чугуна: сохраняя достаточно высокий общий уровень механических характеристик, в частности микротвердости, свойства отдельных структурных составляющих выравниваются.

© *М.О.Матвеева, Г.Е.Белай, В.Н.Беспалько, Т.А.Соколова, 2000г.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ОЧЕНЬ УЗКИХ КАНАЛАХ

*А.М. Овруцкий, И.Г. Расин*

Днепропетровский госуниверситет  
г.Днепропетровск, Украина.

Известно, что морфология эвтектических колоний связана с формами роста первичных кристаллов. Согласно правилу Джексона Ханта[1], регулярная структура образуется, если для одной из фаз характерна гранная форма роста, а для другой - округлая. Однако бывают случаи, когда две фазы с гранной формой роста первичных кристаллов образуют регулярные эвтектики вместо структуры грубого конгломерата [2]. Гранная форма роста может быть утеряна при увеличении пересыщения вследствие развития кинетической шероховатости [3]. Известно так же, что гранная форма может перейти в округлую при уменьшении толщины кристалла, т.е. вследствие влияния размерного фактора [4,5].

Результаты моделирования роста экстремально малых кристаллов методом Монте-Карло [6] свидетельствуют о важной роли и размерного фактора, и кинетической шероховатости. Чем меньше размер кристалла, тем больше сдвигка Гиббса –Томсона, необходимая для обеспечения его равновесия с окружающей средой. В связи с увеличением пересыщения растёт атомная шероховатость поверхности раздела и в результате полугранная форма становится все более округлой.

Мы провели Монте-Карло моделирование роста кристаллов в каналах с различными сечениями. Использовался стандартный метод моделирования кристаллов Косселя. Рассматривались каналы с размером сечения 80x80 и 40x160 (в атомных единицах). На

размеры кристалла в направлении роста не накладывалось ограничений.

По результатам моделирования рассчитывались профили поверхности кристаллов, усредненные за очень большое количество циклов счета. На рисунке 1 показано сечение «равновесного» кристалла (при очень малой скорости роста) в канале с квадратным сечением (энтропия плавления  $\Delta H/RT_{пл}=5.8$ , где  $\Delta H$ - молярная теплота плавления,  $R$  - газовая постоянная). На рисунке 2 показана «равновесная» форма в прямоугольном канале (длинное сечение). Хотя площади сечений каналов одинаковы, в первом случае имеет место полугранная форма роста, во втором - округлая. Во втором случае Томсоновская сдвигка относительного пересыщения (см. подписи к рисункам), выше частоты присоединения и отрыва атомов, выше и кинетическая шероховатость.

При моделировании, так же как и в экспериментах, наблюдалось увеличение относительного размера грани при небольшом увеличении пересыщения (росте кристалла). Больше того, отмечалось появление грани при температуре, превышающей известные оценки для точки разупорядочивающего перехода, полученные методом Монте-Карло.

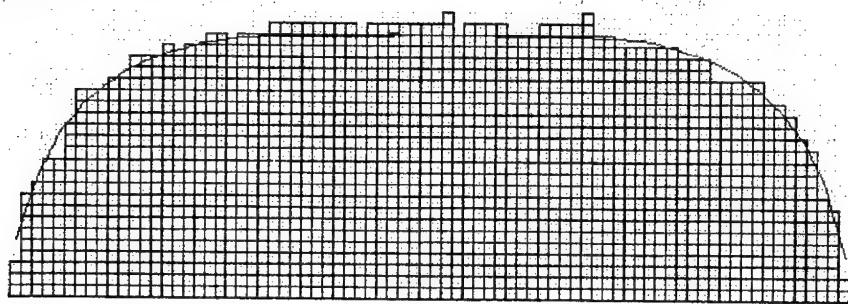


Рис. 1 Сечение «равновесного» кристалла в канале 80x80

$$\Delta H/RT_{пл} = 6, \sigma = 0.055$$

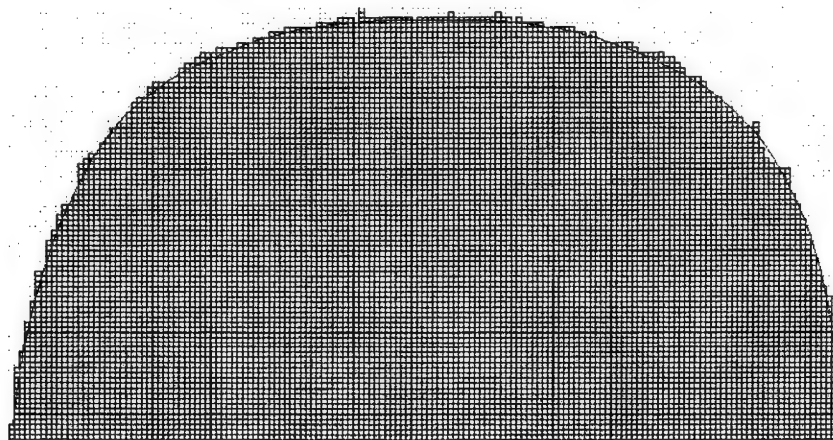


Рис. 2 Сечение «равновесного» кристалла в канале 40x160

$$\Delta H/RT_{пл} = 6, \sigma = 0.066$$

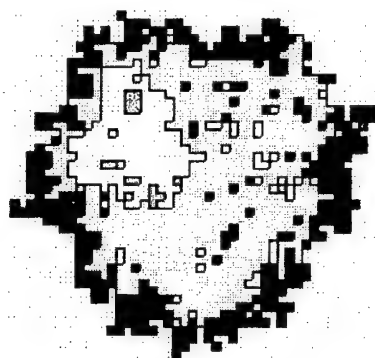


Рис.3 Верхние 4 плоскости кристалла в канале 80x80

$$\Delta H/RT_{пл} = 5.3, \sigma = 0.046$$

Согласно расчетам В.В. Воронкова, равновесная грань в два раза превышает размер флуктуирующего на ней критического зародыша. Оказалось, что флуктуации зародыша очень сильно влияют на усредняемые профили вблизи точки перехода. Для более точного определения условий перехода от полугранной к округлой форме для разных  $\Delta H/RT_{пл}$  определялись зависимости размера грани и размера критического зародыша от пересыщения. За



равновесный размер грани принимали такой, при котором он в 2 раза превышал размер критического зародыша. На рис. 3 показаны четыре верхние атомные плоскости кристалла, включая двумерный зародыш (белый), для случая роста с малой скоростью, когда размер грани немного больше равновесного. Увеличение грани наблюдается лишь до некоторого пересыщения, потом грань начинает уменьшаться, что связано с развитием кинетической шероховатости. «Равновесный» размер грани, и размер критического зародыша уменьшаются при уменьшении  $\Delta H/RT_{пл}$ . Аппроксимация зависимости размера критического зародыша от  $\Delta H/RT_{пл}$  к размеру двумерного кластера с работой образования порядка  $kT$  позволило уточнить точку разупорядочивающего перехода. Для кристалла  $80 \times 80$   $\Delta H/RT_{пл} = 5.3 \pm 0.1$

Таким образом, равновесная форма тонких кристаллов – полугранная. Чем меньше энтропия плавления, тем меньше размер грани на равновесной форме. Размерный эффект связан с развитием кинетической шероховатости, но в тоже время это «равновесная» шероховатость (кристалл не растет). Изменение размера кристалла и формы межфазных границ при увеличении пересыщения может влиять на морфологию эвтектических колоний.

1. K.A. Jakson, I.D. Hunt. Trans metallurgical society of AIME.- 1966.- V. 236.- P.1129-1142.
2. V.V. Podolinsky, Yu.N. Taran and V.G. Drykin. J. Crystal growth.- 1989.- V. 96.- P. 445-449
3. M. Elvenspock, P. Benema, J.P. van der Eerden. J. Crystal growth.- 1987.- V. 83.- P. 297-311
4. А. М. Овруцкий, В. В. Подолинский. Рост кристаллов.- Т. 11.- М: Наука.- 1975.- С. 293-298.
5. А. М. Овруцкий, Металлофизика.- 1988.- Вып. 10.- С. 109-117
6. P.J.C.M. van Hoof, W.J.P. van Enckevort, M. Schoutsen. J.Crystal Growth.- 1998.- V. 193.- P. 679-691.
7. В. В. Воронков, Рост кристаллов.- Т. 9.- М: Наука.- 1972.- С. 257-263

© А.М. Овруцкий, И.Г. Расин, 2000г.

НАПРАВЛЕННАЯ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИК

DIRECTIONAL SOLIDIFICATION  
OF EUTECTICS

## UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF AL-SI EUTECTIC

Edward Guzik, Dariusz Kopyciński

Faculty of Foundry Engineering, University of Mining and Metallurgy  
Poland, 30-059 Kraków, Reymonta 23

The paper presents results of the research on unidirectional crystallization of  $\alpha(\text{Al})$ -Si alloys. Relation between interlamellar spacing  $\lambda$  and growth rate  $v$  has been established by the use the Bridgman type device for unidirectional crystallization. It has been observed that the increase on growth rate  $v$  results in the decrease of value of parameter  $\lambda$ . The shape of the crystallization face of  $\alpha(\text{Al})$ -Si eutectic and the protrusion of  $\alpha(\text{Al})$  by the leading crystal Si are also presented.

In order to achieve the assumed aim a specialized device for unidirectional crystallization of Bridgman type with vertical temperature gradient has been assembled. The method is based, roughly speaking, on melting of entire volume of metal in a form and subsequently on continuous pulling the form out of the furnace into the cooling medium. The device for unidirectional crystallization consists of electrical resistance furnace, cooler and drive mechanism. In addition it is equipped with the freezer of samples and the microprocessor that stabilizes the high temperature with accuracy up to 2 °C and assures required speed range of crucible with liquid metal movement in the furnace.

During the unidirectional crystallization the speed of the sample translation was in the range of  $v = 2.78 \cdot 10^{-5} \div 1.81 \cdot 10^{-3}$  cm/s, what was - in first approximation - equivalent to the eutectic growth rate. The measurements of the temperature distribution in the specimen enabled a determination of the temperature gradient in molten metal just before the solid liquid interface (solidification front). The temperature gradient in the liquid at the solidification front  $G$  equals 105 K/cm.

Due to the unidirectional crystallization of Al-Si eutectic alloy and «freezing» of solidification front what was shown in Fig.1a,b. Results of

metallographic quantitative analysis, interlamellar spacing  $\lambda$  and protrusion of the leading phase  $l$  as a function of the growth rate  $v$ .

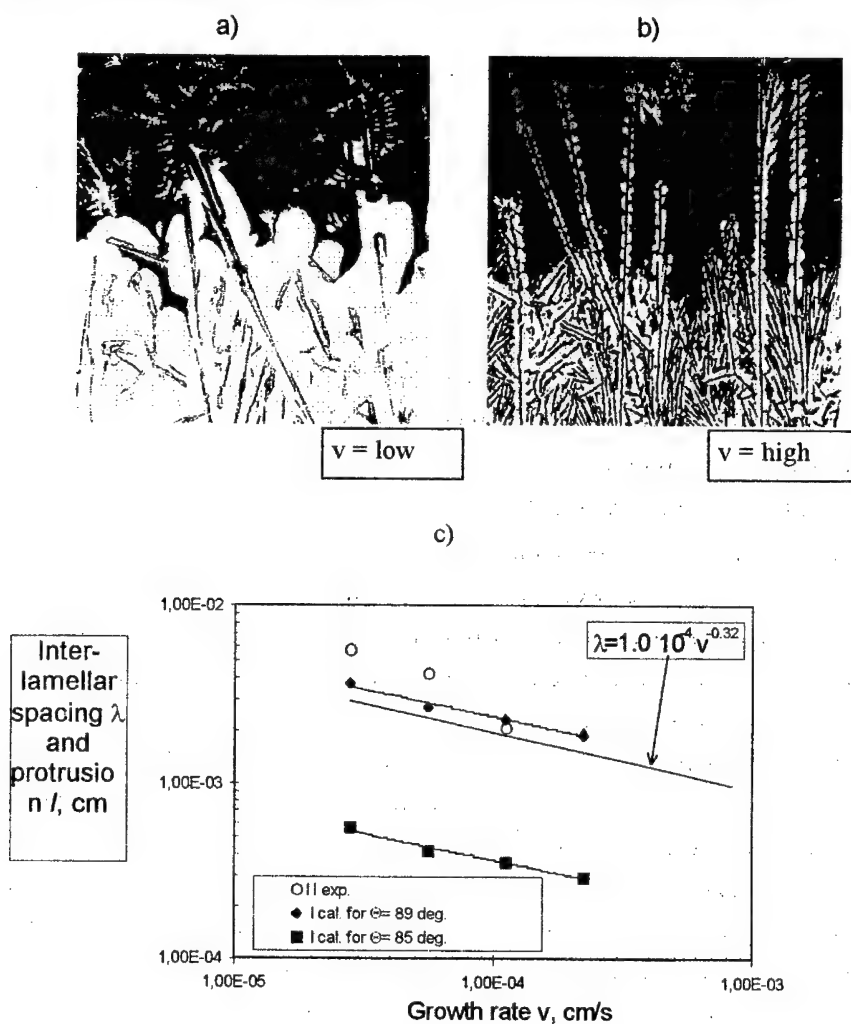


Fig.1. Shapes of solidification front and structure – a,b) and relationship between of interlamellar spacing parameters  $\lambda$  and  $l$  of Al-Si eutectic and growth rate  $v$  – c)

Assuming the protrusion  $l$  of the faceted phase to the non-faceted type phase in the form of relation [1]:

$$l = \frac{15f_{\beta}^2}{7G\lambda^2f_{\beta}^2 + 240\Gamma_{\beta}} \left[ \left( \frac{m_{\beta}C_0v}{D} \left( \Pi_{\beta} - \frac{P}{f_{\beta}} \right) + \frac{Gf_{\beta}\tan\Theta_{\beta}}{30} \right) \lambda^3 + \frac{2\Gamma_{\beta}\lambda}{f_{\beta}} (\tan\Theta_{\beta} + \sin\Theta_{\beta}) \right] \quad (1)$$

where:  $m_{\beta}$ -liquid slopes,  $C_0$ -concentration difference («length») of eutectic tie-line,  $\Gamma$  - Gibbs-Thomson coefficient,  $\Theta$ -wetting angle,  $f$ -volume fraction,  $m$ -weighted liquidus slope,  $\Pi, P$ -function of volume fraction,  $D$ -diffusion coefficient in liquid

This parameters has been calculated for Al-Si (Fig. 1c). On the basis of observations of the frozen shape of Al-Si eutectic solidification front has been stated that the faceted phase, which, in our case, is formed by silicon crystals protrusion second  $\alpha(\text{Al})$  wet phase in the crystallization process. Faster crystallization results in smaller protrusion value of silicon crystals phase  $\alpha(\text{Al})$  while phenomenon of «overfreezing» or effect – «halo» [2] (Fig. 1b), of one phase on another is observed at high speed. It should be noticed that the phenomenon of protruding of non-faceted phase (austenite) by wall phase (graphite) has been clearly exposed on the basis of example of irregular graphite eutectic in the Fe-C alloy [1]. Also Al-Si alloy protrusion phenomenon of the phase by another has been clearly revealed by Major and Rutter [3].

Summarising the results, of the modelling of irregular eutectic growth and unidirectional solidification of Al-Si eutectics, we can state, that a good agreement has been obtained between the theory proposed (1) and experimental results.

#### REFERENCES

1. Guzik E.: Dissertations monographies. A model of irregular eutectic growth taking as an example the graphite eutectic in Fe-C alloys. AGH Kraków 1994, v. 15, p.1
2. Gigliotti F., Colligan G., Powell G.: Halo formation in eutectic alloy-system. Metall. Trans. 1970, v. 1, p. 891
3. Major J.F., Rutter J.W.: Effect of strontium and phosphorus on solid/liquid interface of Al-Si eutectic. Mat. Sci. and Technol. 1989, v.5, p. 645

## DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF GAS-EUTECTIC ALLOYS IN CONTROLLED KINETIC CONDITIONS

*J. Wolla<sup>a</sup>, C. J. Paradies<sup>b</sup> and L. Boyko<sup>c</sup>*

a) Naval Research Laboratory, Washington, DC, USA

b) Northrop Grumman Corp., New York, NY, USA

c) National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

(This work relates to Department of the Navy Grant N00014-99-1-4009 issued by the Office of Naval Research International Field Office - Europe. The United States has a royalty-free license throughout the world in all copyrightable material contained herein.)

Directional solidification of gas-eutectic alloys has the potential for producing unique porous structures. A process for producing porous structures from a hydrogen-saturated melt, called GASAR casting [1, 2], has been modified to allow directional solidification. Recent experiments have shown that highly elongated pores can be cast into an otherwise solid structure using controlled GASAR directional solidification. The directional solidification rates are much higher, at least hundreds of centimeters per hour, than the rates of solidification for coupled eutectic growth of solid, two-phase coupled eutectics. The high rate of casting makes directional GASARs potentially practicable for production of unique structures with elongated pores that can be either continuous or discontinuous in the direction of casting.

During GASAR solidification, the metal atoms arrange themselves into an ordered crystal structure. For most metals and their alloys, this causes the solubility of gases within the solid to decrease compared to the solubility in the liquid phase. A supersaturation develops at the solid-melt interface, causing heterogeneous nucleation on the solid

phase or at solid inclusions in the melt and subsequent growth of a gas bubble. The bubble grows, being confined only by the solid surrounding it.

Typically the GASAR process uses a pressure vessel to contain gases, at least one of which is soluble in a molten metal, the molten metal itself, and a mold. After saturating the melt with the soluble gas, the molten metal is poured into the mold, where the molten metal is solidified. Somewhat elongated pores can be achieved by controlling the temperature gradients within the mold, using a means for cooling such as a liquid cooled chill, but control over the direction of solidification, rate of solidification and temperature gradients within the melt are limited. For commercially pure, lightly alloyed or eutectic metals, the underlying directionally solidified microstructure at these growth rates is predominantly columnar or columnar-dendritic. The gas phase grows as pores between the columnar or columnar-dendritic solid, and are defined by the shape of the underlying structure. More highly alloyed metals solidify with a more dendritic microstructure, resulting in more complex pore shapes. Nevertheless, highly elongated pores are possible even in these more highly alloyed metals.

If the bubbles hold fast to the solid, eventually the bubbles will become trapped within the solid, creating a porous structure. During directional solidification, bubbles generally have a free path for expansion in the direction of crystal growth. Therefore, elongated pores are common. If the gas bubbles grow at a rate equal to the growth rate of the solid, then bubble growth is coupled with the growth of the solid and highly elongated pores are possible. The axis of elongation of the bubbles is parallel to the direction of heat transfer. If the advancing free surfaces of the bubbles do not advance as rapidly as the dendrites or columnar crystals, then the gas bubbles will be encircled by solid eventually, leaving discontinuous pores. On the other hand, bubbles that advance more rapidly than the solid lead to pores that have an increasing

diameter. These bubbles extinguish the growth of neighboring columnar dendrites as they grow ahead of the mushy zone. This causes the diameter of the pore to increase. Then, the number of hydrogen atoms required to extend the pore incrementally in the growth direction increases because the incremental volume of the pore is greater (area of bubble cross-section  $\times$  incremental length). Therefore, if the total amount of hydrogen available for pore growth remains constant, the distance between pores must increase and the mean diffusion distance of hydrogen to a pore must increase. This has a stabilizing influence on the bubble growth rate because the rate of bubble growth is directly related to the mean diffusion distance. Eventually, the rate of advancement of the bubble equals the rate of advancement of the dendritic or columnar crystals, leading to steady coupled growth.

The schematic in Fig. 1 shows the gasar processing facility modified to enable directional solidification. The furnace consists of two main parts: the melt chamber and the module for directional solidification. The GASAR furnace was supplied to the Naval Research Laboratory (NRL) by the National Metallurgical Academy of Ukraine. Northrop Grumman Corporation designed and fabricated the module for directional solidification. Final integration of all the components and operation of the facility has taken place at NRL.

The procedure for producing a directionally solidified gasar material works as follows. After the charge metal or alloy is placed in the crucible, the melt chamber is sealed and a vacuum drawn. The metal is heated in an argon-hydrogen mix to a specified temperature, melting the metal or alloy. Then, the melt is poured into the mold by rotating the entire chamber 90 degrees. The melt passes through a funnel and fills the mold located inside the DS furnace, which has two heated zones, an insulated zone and a chilled zone. The cylindrical mold is joined to a steel adapter that is connected to a stepper motor. The stepper motor



withdraws the mold assembly from the DS furnace at a prescribed rate moving the mold through the heated, insulated and chilled regions.

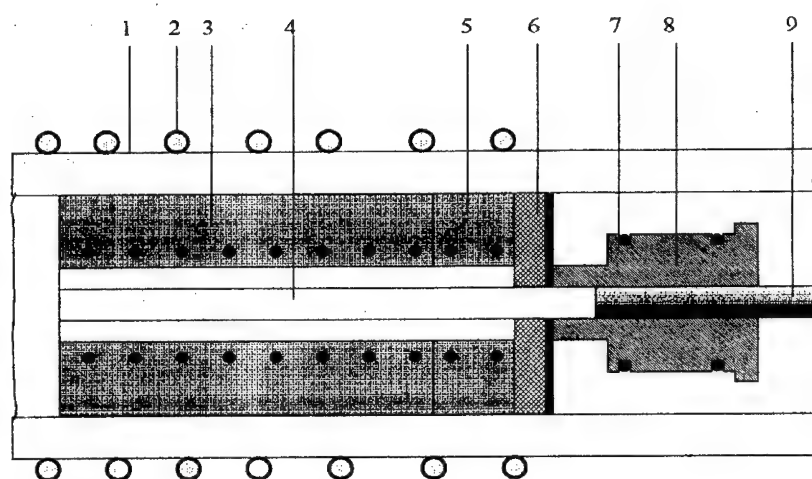


Fig. 1 – Schematic of the directional solidification furnace.

1 - Copper jacket; 2 - cooling coil (water cooled); 3 - insulated heating zone 1 (75 mm); 4 - steel mold; 5 - insulated heating zone 2 (25 mm); 6 - insulating layer; 7 - O-ring seal; 8 - copper chill (water cooled); 9 - adapter to stepper motor

A computer process control and data acquisition system is used to control the processing facility. Some of the variables that can be controlled are pressure of hydrogen and argon inside the chamber, melt and crucible temperatures and speed of heating, DS furnace temperatures, and the speed and timing of the withdrawal of the filled mold through the DS furnace. Thermocouples inside the mold directly measure the temperature gradient in the melt throughout solidification.

All the operations described above can be completed with any ratio of inert and soluble gases, as long as the total pressure does not exceed 30 MPa. The parameters are user selectable and can be varied to examine the effects of each parameter on pore growth in a systematic manner. All settings and data for each run are stored on the computer for subsequent analysis. This facility has allowed the gathering of new results about the mechanism of pore nucleation and growth during directional solidification in GASAR materials.

#### REFERENCES

1. V.I. Shapovalov, US Patent 5,181,549 «Method for Manufacturing Porous Articles,» Int. Cl.<sup>5</sup> B 22 D 27/13, Issued 26 January 1993.
2. V.I. Shapovalov, L.V. Boiko, M.D. Baldwin, M.C. Maguire, F.J. Zanner, «Anisotropic Porous Metals Production by Melt Processing,» Proc. AVS Int. Symp. on Liquid Metal Processing and Casting (16-19 February 1997, Santa Fe, New Mexico), 1997, 16-19.

#### Acknowledgments

The authors thank Ms. C. Stolebarger and Dr. I. Vodyanoy of the Office of Naval Research International Field Office (ONRIFO) in London and Dr. B. B. Rath of the Naval Research Laboratory for their assistance and support of this joint US-Ukrainian effort through the Visiting Scientist Program.

© J. Wolla, C. J. Paradies and L. Boyko, 2000.

## FORMATION OF GAS-EUTECTIC STRUCTURES IN MAGNESIUM ALLOYS DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

*L. Boyko<sup>a</sup>, J. Wolla<sup>b</sup>, B. Rath<sup>b</sup>*

a) National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

b) Naval Research Laboratory, Washington, DC USA

(This work relates to Department of the Navy Grant N00014-99-1-4009 issued by the Office of Naval Research International Field Office - Europe. The United States has a royalty-free license throughout the world in all copyrightable material contained herein.)

Directional solidification at controlled rates of migration of the solid/liquid interface enables improvements in the microstructure and directional properties of binary materials that solidify by a eutectic reaction. The materials that form a eutectic through a gas/solid reaction are referred to as «gasars.» The solidification process for gasars is capable of producing porous solids with controlled longitudinal, cylindrical pores that are important for a variety of applications, such filters and heat exchanger elements. During the gas-eutectic solidification process, two phases - crystalline and gaseous - precipitate from a liquid simultaneously [1]. A feature of this reaction is that gas does not have its own shape and occupies space between growing crystals. It is necessary to maintain equality of growth rates for the crystal and gas (bubble) for gasar production with longitudinal, cylindrical pores. However, the rates of solidification and the partitioning of the gas at the solid/liquid interface, the latter controlled by the diffusivity of the gas in the liquid, could differ significantly. For example, if the growth rate of gas bubbles exceeds the growth rate of directional solidification the cooperative phase formation is disrupted, resulting in a random distribution of pores.

The purpose of this work was to study the directional solidification features of magnesium alloys charged with hydrogen. In particular, the goal was to identify and develop the basic technological parameters to control the mechanism of gas bubble initiation and growth. A Mg-Al-Zn alloy (AZ-31F) was chosen for this study because of its industrial importance and the compatibility of this alloy with the gasar process.

The experiments were carried out using the specialized gasar facility located at the Naval Research Laboratory that has been described previously [2]. The formation of longitudinal pores during directional solidification as a function of the processing parameters such as melt temperature, mold furnace temperature, hydrogen partial pressure, speed of mold withdrawal from the mold furnace, and total pressure during solidification were investigated (fig.1). It was revealed that increasing the hydrogen pressure from 0.15 MPa to 0.65 MPa during solidification increased porosity and pore density, but the pore structure became more ellipsoidal in shape. Increasing the total pressure during solidification up to 0.5 MPa resulted in decreased porosity, while pores became more elongated. Increasing melt temperature during hydrogen saturation, resulted in an increase in porosity, but destroyed the cooperative growth of gas and solid phases during solidification. Directional solidification of metal-gas structure for this alloy is observed in a mold furnace temperature interval of 790-820 °C. Variation of the speed of withdrawal strongly influenced the final pore structure. It was determined that the process of longitudinal pore formation is very sensitive to the processing parameters and requires precise control of the variables to obtain a state where the speed of solidification equals to speed of bubble growth. The best results are obtained in an interval from 3 to 3.5 m/hour.

Metallographic analyses of the specimens revealed distinct microstructural features at the terminal end of the pores (fig.2). These variances in microstructure resulting from the solidification of the alloy are suspected to contribute to the stoppage of pore growth. The

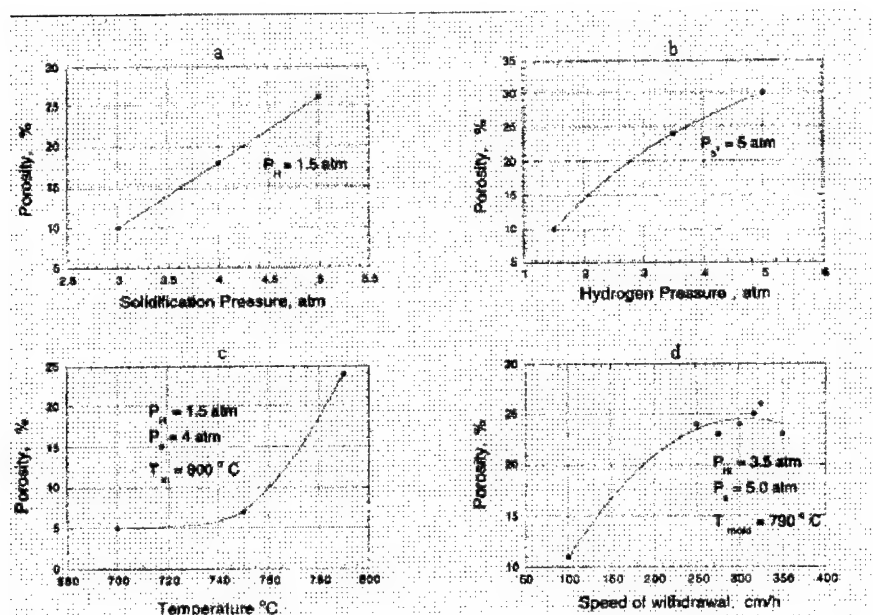


Fig. 1 Porosity dependence in AZ31-F magnesium alloy on processing parameters: a – solidification pressure,  $P_s$ ; b – partial hydrogen pressure,  $P_H$ ; c – melt temperature,  $T_m$ ; d – speed of withdrawal

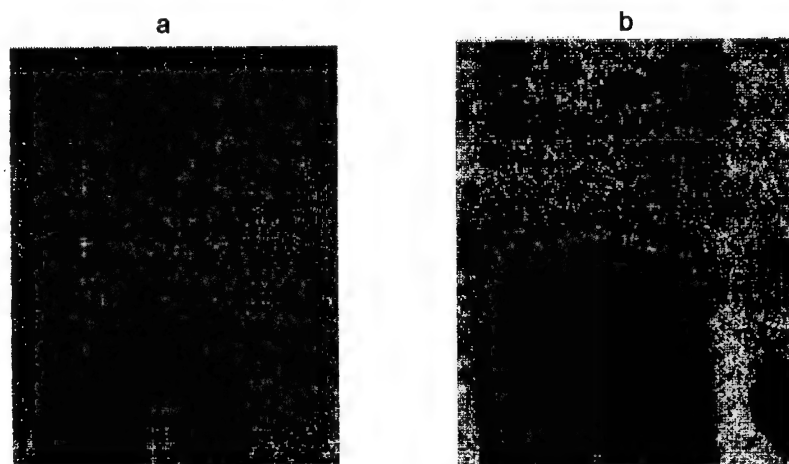


Fig. 2 Solid crust and small bubble precipitation ahead of the pore at the terminal end of the pore. a - 100x; b - 50x

mechanism by which this microstructure forms is not clear and requires further investigation. However, these results provide insight for developing a model for pore growth.

#### References

1. V. I. Shapovalov, US Patent 5,181,549 «Method for Manufacturing Porous Articles,» Int. Cl.<sup>5</sup> B 22 D 27/13, Issued 26 January 1993.
2. J. Wolla, C. Paradies, and L. Boyko, «Directional Solidification of Gas-Eutectic Alloys in Controlled Kinetic Conditions,» submitted to EUTECTICA-V International Scientific Conference, Dnepropetrovsk, Ukraine, 12-14 June 2000.

#### Acknowledgments

The authors thank Ms. C. Stolebarger and Dr. I. Vodyanoy of the Office of Naval Research International Field Office (ONRIFO) in London for their assistance and support of this joint US-Ukrainian effort through the Visiting Scientist Program (Grant No. N00014-99-1-4009). Dr. Gubser (NRL), Dr. Metzbower (NRL), and Dr. Paradies (Northrop Grumman) are also acknowledged for their support of this research. Finally, Dr. D. Moon's (NRL) assistance in the metallographic analysis is greatly appreciated.

**ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ***Ю.Б.Падерно, В.Н.Падерно, В.Б.Филиппов*

Институт проблем материаловедения НАН Украины

г.Киев, Украина

В последнее время материаловедческая наука уделяет большое внимание созданию композиционных систем, в которых могут быть реализованы более высокие физико-механические характеристики, чем у формирующих их индивидуальных компонентов.

Перспективным путем в развитии композиционной технологии является направленная кристаллизация эвтектических сплавов. В этом случае, поскольку структура композита формируется "in-situ", чем исключаются трудоемкие операции получения волокон и последующего введения их в матрицу, технологический процесс представляет собой единую операцию.

Особый интерес представляют композиции, в состав которых входят только неметаллические вещества, так как именно в них возможно сохранение прочностных свойств при высоких температурах эксплуатации.

Для квазибинарных систем боридных фаз редкоземельных  $Me^I B_6$  и переходных  $Me^{II} B_2$  металлов характерны эвтектический тип взаимодействия и практическое отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, что обеспечивает стабильность фазового состава сплавов и, следовательно, свойств в широком температурном диапазоне.

Такая специфика взаимодействия боридных фаз  $Me^I B_6$  и  $Me^{II} B_2$  объясняется различиями в симметрии электронных оболочек d-и f-металлов, а следовательно, и различиями в характере химической связи и симметрии кристаллов соответствующих фаз.

Эвтектический тип взаимодействия этих боридных фаз и особенности их структуры обеспечили в процессе совместной кристаллизации образование двух взаимно проникающих типов кристаллитов, причем кубическая гексаборидная фаза кристаллизуется в виде крупных кристаллов, а гексагональная диборидная - в виде игольчатых. Установлено, что при совместной кристаллизации этих фаз проявляется закономерность, подобная принципу ориентационного и размерного соответствия, однако реализующаяся не в отношении параметров структур обеих фаз в целом, как это обычно имеет место в случае металлических систем, а только в отношении субструктурных элементов из атомов бора.

При комплексном электронно - микроскопическом исследовании было установлено, что в процессе направленной кристаллизации расплава смеси фаз  $Me^I B_6 - Me^{II} B_2$  степень совершенства структуры в основном определяется как составом материала, так и условиями кристаллизации. Во всех случаях формируется матричная (в пределе монокристаллическая) фаза гексаборида РЗМ, в которой равномерно распределены, также монокристаллические, волокна диборидной фазы. Ориентация волокон соответствует направлению теплоотвода. Размеры волокон обычно составляют 0,4-0,6 мкм в диаметре при отношении длины к диаметру не менее 500-1000, что вполне соответствует критериям оптимизации механических свойств армированных композитов.

Установлено, что регулярность структуры композиционных материалов на основе боридов существенно зависит от степени отклонения от эвтектического состава. Это позволяет достаточно четко определять эвтектический состав изучаемых систем.

Установлено на примере псевдосплавов системы  $LaB_6 - ZrB_2$  существование практически линейной зависимости между



количеством волокон армирующей боридной фазы в  $1 \text{ см}^2$  и скоростью кристаллизации.

Поверхность разрушения разработанных самоармированных композиционных материалов характеризуется наличием как следов вырыва, так и выступающих отрезков волокон. Распространение трещины происходит с многочисленными смещениями вдоль волокон, что напоминает типичный "древесный" излом. Взаимодействие фронта трещины с дисперсными нитевидными кристаллами сопровождается вытягиванием волокна из матрицы, при этом обеспечивается их строго одноосное напряженное состояние. Такой характер разрушения требует дополнительных энергетических затрат и является причиной значительного повышения трещиностойкости и прочности материалов.

Кроме того, монокристаллические диборидные волокна, обладающие высокой степенью совершенства реальной структуры и, следовательно, повышенной прочностью на растяжение, что подтверждается, в частности, наличием "шейки" в месте разрыва волокон, вносят дополнительный вклад в повышение прочностных характеристик разработанных композиционных материалов.

Механические свойства композитов значительно превосходят аналогичные характеристики индивидуальных фаз. Материалы, соответствующие эвтектическому составу, обладают наибольшими значениями прочностных свойств: их эффективная вязкость разрушения ( $K_{Ic}$ ) составляет до  $25 \text{ МН/м}^{3/2}$ , предел прочности при изгибе -  $1000\text{-}1200 \text{ МПа}$ , они обладают высокой термостойкостью, что позволяет выйти на качественно новый уровень свойств, необходимый для их применения в качестве высокотемпературных функциональных и конструкционных материалов.

Регулярная структура наблюдается и в материалах, в которых диборидная фаза сформирована на основе взаимных твердых

растворов диборидов металлов IV группы периодической системы элементов. Интересно отметить, что в этих случаях степень совершенства структуры и, следовательно, механические свойства не так чувствительны к малым изменениям состава композиций как в случае индивидуальных диборидов, что связано с расширением областей существования эвтектики в многокомпонентных системах.

Исследование структуры композиций на основе боридных фаз других редкоземельных металлов показало, что, например, в эвтектических системах на основе гексаборида европия с диборидами циркония и гафния формируется аналогичная волокнистая структура.

Таким образом, получение материалов на основе гексаборидов редкоземельных металлов путем направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава с использованием в качестве армирующего компонента диборидов переходных металлов позволило сформировать новый класс композиционных самоармированных керамических, в частности, эффективных термоэмиссионных материалов, отличающихся повышенной термостойкостью.

Разработанная технология и использованное оборудование позволили получать направленно-закристаллизованные волокнистоупрочненные стержни эвтектических боридных композиций круглого или овального сечения диаметром до 14-16 мм и длиной до 150-200 мм. Однородность структуры и высокая прочность созданных материалов позволяют изготавливать из них изделия малого поперечного сечения (от 0.2 мм<sup>2</sup> при толщине не более 0.2 мм) и большой длины (до 80 - 100 мм), которые могут быть непосредственно использованы в устройствах современной высокотемпературной техники в качестве функциональных и конструкционных элементов.

© Ю.Б.Падерно, В.Н.Падерно, В.Б.Филиппов, 2000г.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

INOCULATION AND  
MODIFICATION OF EUTECTICA  
ALLOYS

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

*В.З.Куцова*

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г.Днепропетровск, Украина

Обзор современных теорий модифицирования сплавов на основе алюминия показал, что механизм этого явления до сих пор остается дискуссионным. Несмотря на обилие гипотез, ни одна из них не дает цельной картины, иллюстрирующей многообразие явлений, наблюдаемых при модифицировании сплавов на основе алюминия, как литейных, так и деформируемых, хотя в каждой из них есть рациональное зерно. Отсутствие единого подхода к процессу модифицирования весьма затрудняет прогнозирование новых сплавов и выбор для них эффективных модификаторов. Детальное исследование закономерностей структурообразования и фазовых превращений в силуминах и деформируемых сплавах на основе алюминия до и после модифицирования позволило выработать общий подход к процессу модифицирования этих сплавов с единых позиций физико-химических основ рационального легирования. Это предполагает учет особенностей электронного строения сплавов и его изменений в процессе модифицирования, а также выделяет фактор растворимости элемента-модификатора в фазах сплава как один из определяющих в этом процессе.

При модифицировании силуминов выявлены следующие закономерности структурообразования [1-2]:

- изменение форм роста эвтектического и первичного кремниевого твердого раствора за счет разветвления вплоть до сильно разветвленных плоскогранных, скелетных и округлых дендритов и сферокристаллов;

- смещение температур фазовых равновесий и превращений с сохранением их последовательности, присущей немодифицированному сплаву;
- изменение температурно-концентрационных областей существования полиморфных модификаций кремния вплоть до их выклинивания и стабилизация при комнатной температуре фаз на основе высокотемпературных металлизированных модификаций;
- изменение фазового состава сплава при превышении оптимальных концентраций модификатора, появление фаз типа  $AlSiX$  ( $X$  - элемент модификатор).

С помощью методики физико-химического моделирования проведена количественная оценка влияния модификаторов на межатомное взаимодействие компонентов в системах  $Al-Si$  и  $Al-Si-Fe-Mg-Mn$  с учетом неизбежного присутствия в системе и в решетке кремния атомов кислорода. Анализ соответствующих парных взаимодействий ( $Si-X$ ,  $O-X$ ) позволил прогнозировать модифицирующую способность того или иного элемента для сплавов конкретного состава. Наиболее эффективными в качестве модификаторов эвтектики  $Al-Si$  и первичных кристаллов  $\beta-Si$  являются те элементы, которые обеспечивают минимальную степень направленности парных связей  $Si-X$ ,  $O-X$  и возможность металлизации за счет этого связей в твердом растворе на основе кремния ( $\beta-Si$ ). Результатом модифицирования первичного и эвтектического кремния является разветвление этих фаз (их изотропный рост), вследствие металлизации связей в кремниевом твердом растворе. Разветвление кристаллов кремниевого твердого раствора в присутствии модификаторов при одинаковом переохлаждении связано с растворением атомов модификаторов в решетке твердого раствора на основе кремния, следствием которого является уменьшение  $\Delta S_{пл}$ , металлизация связей за счет образования пар  $Si-X$ ,  $O-X$ , а также расширение температурно-

концентрационного интервала существования  $\epsilon$ -твердого раствора на основе высокотемпературной гексагональной модификации Si, вплоть до стабилизации ее при комнатной температуре. Важную роль в процессе модифицирования кристаллов кремниевого твердого раствора играют газообразные примеси. Кислород препятствует разветвлению кристаллов твердого раствора на основе кремния, образуя в решетке  $\epsilon$ -твердого раствора цепочки Si-O-Si с ярко выраженными направленными связями. Водород, напротив, стимулирует разветвление кристаллов  $\epsilon$ -твердого раствора, образуя комплексы Si-H и O-H, ослабляет или разрушает цепочки Si-O-Si и расширяет, как элементы-модификаторы, температурно - концентрационный интервал существования  $\epsilon$ -твердого раствора.

Структура деформируемых сплавов систем Al-Mg-Si-Cu и Al-Cu-Si-Mg формируется в результате целого ряда эвтектических, перитектических и перитектико-эвтектических превращений, которые имеют в зависимости от условий охлаждения определенную степень завершенности.

Модифицирование деформируемых сплавов на основе алюминия приводит к следующим особенностям структурообразования [3,4]:

- первичные кристаллы  $\alpha$ -Al твердого раствора при введении элементов-модификаторов не меняют форму роста и растут в виде округлых дендритов с той или иной степенью разветвленности и различным сечением ветвей;

- последовательность фазовых превращений, характерная для исходного немодифицированного сплава, сохраняется, изменяются лишь их температурно-концентрационные области реализации вплоть до их выклинивания;

- при превышении оптимальных концентраций модификатора появляются фазы типа  $Al_mX_n$  и восстанавливается исходная немодифицированная структура;

- изменяется фазовый состав сплава, тип и количественное соотношение интерметаллидных фаз;
- медьсодержащие интерметаллидные фазы меняют форму роста на сильно разветвленную округлую, образуя тонко дифференцированные эвтектики, либо располагаются в виде прослоек в междуветвиях  $\alpha$ -Al твердого раствора;
- железосодержащие интерметаллиды незначительно разветвляются, меняется их стехиометрия и количественное соотношение в сплаве;
- образование магнийсодержащих фаз подавляется;

Аналогия закономерностей процессов структурообразования в литейных и деформируемых сплавах на основе алюминия позволяет предложить единый механизм модифицирования этих сплавов, который базируется на представлениях о растворимости элементов-модификаторов в твердых растворах, изменении межатомного взаимодействия в сплаве, в результате образования парных связей п-х (где п - компонент сплава, х - элемент-модификатор, например Al - X, Si - X, O - X и т.д.) и, как следствие, изменение температур фазовых равновесий и превращений и разветвление кристаллов твердых растворов и интерметаллидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.З. Куцова Фазовые переходы в кремнии и силуминах. IV межотраслевой научно-технический семинар, КПИ, 1990, с.68-69.
2. V. Kutsova The regularities of the structure formation and phase transformations in Al-Si alloys. Advanced Light Alloys and Composites. NATO ASI Series. v. 59, 1998, p. 29-34.
3. V. Z. Kutsova, O.V. Shvets, K.I. Uzlov, A.G. Krimmel. Effect of Sr on Phase Composition of Wrought Al-Cu Alloys. Light Alloys and Composites. 1999, p. 165-170.
4. В.З. Куцова, О.В. Швець, А.Г. Криммель. Вплив модифікування на структуроутворення, фазовий склад та механічні властивості сплаву АЛ 28. Металознавство та обробка металів. №3, 1999, с. 58-62.

© В.З.Куцова, 2000г.

## ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЗЕРНА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-Si

*К.В. Михаленков и Д.Ф. Чернега*

Национальный Технический Университет Украины  
г.Київ, Украина

Сплавы на основе системы Al-Si являются основными материалами при получении отливок из алюминия и коммерческое значение этой группы материалов постоянно возрастает. Однако, из-за присутствия в структуре силуминов сравнительно большого объемного содержания хрупкой кремниевой эвтектики, пластичность этих сплавов является невысокой (относительное удлинение на уровне 3-5%).

Известно, что добавка Na или Sr в доэвтектические сплавы системы Al-Si приводит к появлению эффекта модифицирования т.е. изменения морфологии эвтектического кремния. Так, введение 0.01% Sr в сплав Al-7%Si позволяет кардинальным образом изменить его структуру, придав кремниевой эвтектике глобулярный вид, что положительно сказывается на значениях относительного удлинения материала.

Существует еще ряд факторов, которые непосредственным образом влияют на структурообразование металла. В первую очередь, это его скорость охлаждения. Увеличение скорости кристаллизации за счет дополнительного охлаждения формы сокращает время для роста эвтектических колоний и, соответственно, приводит к формированию частично глобуляризированной эвтектики. Уменьшить время затвердевания металла возможно и другим путем - введением в предкристаллизационный период инокулирующих добавок, которые благодаря присутствию в их структуре уже подготовленных подложек для зарождения дендритов  $\alpha$ -фазы увеличивают скорость



кристаллизации. Основываясь на таком предположении, авторами было выполнено исследование влияния различных зерноизмельчающих добавок на морфологию кремниевой эвтектики и размер зерна  $\alpha$ -фазы сплава Al-7% Si-0.35% Mg. В качестве измельчителей зерна были использованы: (i)-двойная лигатура Al-6%Ti и Ti, введенный из фтортитаната калия; (ii)-тройные лигатуры AlTi5B1 и AlTiC0.1; (iii)-фторцирконат калия; (iv)-механические смеси солей  $K_2TiF_6 + K_2ZrF_6$  (смесь 1) и соли  $K_2ZrF_6$  с частицами TiCN (смесь 2) дисперсностью 0.3-0.6 мкм.

Результаты этих экспериментов позволяют заключить следующее:

а). Все исследованные лигатуры не оказывают существенного влияния ни на размер зерна  $\alpha$ -фазы, ни на форму пластин кремниевой эвтектики. Введение двойной лигатуры Al-6% Ti и тройной AlTi5C0.1 практически не оказывает никакого влияния на размер макрозерна сплава. Этот показатель изменяется от 2530 мкм для исходного металла до 2380 мкм после ввода 6 кг/т лигатуры Al-Ti или до 2150 мкм после добавки лигатуры с карбидом титана. Морфология кремниевой эвтектики также остается без изменений, что характеризуется значениями фактора формы, который равен 8.5 для исходного сплава и несколько снижается после добавки одной из этих лигатур до уровня 6.5. Лигатура AlTi5B1 оказывает более ощутимое влияние на размер макрозерна сплава, снижая его до 1900 мкм после ввода 4.5 кг/т. При этом морфология эвтектики остается практически неизменной. Механические свойства сплава -  $\sigma_b$  и  $\delta$ , соответственно структуре, изменяются незначительно. После введения 4.5 кг/т лигатуры AlTi5B1  $\sigma_b$  сплава находилось на уровне 292 МПа, что отличается от исходного металла всего на 5 МПа. Такая разница не может трактоваться как сколько нибудь значительное

повышение прочности металла. Сходные результаты были получены и для  $\delta$ .

б). Введение в сплав солей или их смесей с дисперсными частицами TiCN приводит к значительному измельчению зерен  $\alpha$ -фазы, а в некоторых случаях демонстрирует модифицирующий эффект, переводя выделения эвтектического кремния из пластинчатого в глобулярное. Введение 50 кг/т  $K_2TiF_6$ , что соответствует 0.29% Ti в металле приводит к уменьшению размера макрозерна до 900 мкм.

Такая обработка приводит к повышению температуры начала кристаллизации  $\alpha$ -фазы на 4-5°C и свидетельствует о сильном зерноизмельчающем эффекте. При этом температура затвердевания эвтектики остается на уровне исходного металла. Эти данные свидетельствуют о высокой способности титана к измельчению зерен  $\alpha$ -фазы и невозможности с его помощью повлиять на морфологию кремниевой эвтектики. Введение смесей 1 или 2 позволяет достичь комплексного эффекта, когда наблюдается сильное измельчение зерен  $\alpha$ -фазы при одновременном модифицировании эвтектики. Так ввод смеси 2 в количестве 25 кг/т, что соответствует содержанию в металле Ti-0.11% и Zr-0.35%, приводит к понижению температуры затвердевания эвтектики на 5-6°C. Это свидетельствует о появлении эффекта модифицирования эвтектики. Однако, при столь выгодном структурном состоянии большинство образцов, после обработки смесью 1 или 2 показали совершенно неудовлетворительный уровень свойств (например  $\sigma_b$  - 153 МПа и  $\delta$ -18%), что свидетельствует о перестаривании металла и вызывает необходимость существенной корректировки режима термообработки сплава.

© К.В. Михаленков и Д.Ф. Чернега, 2000г.

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ЛИТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

*Г.П.Борисов; А.И.Семенченко; Т.В.Стась*

Физико-технологический институт металлов и сплавов

НАН Украины,

г. Киев, Украина

Из литературы известен факт измельчения литой структуры под воздействием давления. Однако достигаемый эффект по данным различных авторов существенно разнится. Во многом эти разногласия вызваны тем, что давление в процессе формирования отливки выступает в двойной роли: как непосредственно термодинамический параметр, контролирующий процесс кристаллизации, и как физический фактор, косвенно воздействующий на этот процесс путем интенсификации теплообмена в системе отливка-форма.

Количественная оценка доли каждого из этих эффектов в конечном измельчении литой структуры представляет собой не только теоретический, но и практический интерес. Однако выполнить такую оценку пока не удавалось из-за отсутствия методики, позволяющей более или менее четко разграничить роль упомянутых факторов путем исключения действия одного из них в процессе формирования литой структуры.

Для решения этой задачи была разработана методика, позволяющая реализовать «чистый» эксперимент для оценки роли давления как термодинамического фактора в кристаллизационном процессе при затвердевании отливок из алюминиевых сплавов в условиях сохранения постоянной интенсивности их охлаждения независимо от величины давления.

При затвердевании отливки в литейной форме имеет место последовательное развитие процесса вследствие неравномерного охлаждения металла от периферии к центру. В этих условиях невозможно устранить сопутствующий эффект воздействия давления на кинетику кристаллизации в результате повышения скорости охлаждения отливки. Поэтому влияние давления на формирование литой структуры изучали в условиях всестороннего сжатия при малой интенсивности охлаждения опытных обливок на установке высокого газового давления. Исследования проводили в диапазоне величин давления до 400 МПа. Опытные отливки  $\varnothing 20$  и высотой 90 мм формировались путем охлаждения металла в тигле плавильного блока в условиях, близких к объемному затвердеванию. Температура перегрева расплава в момент приложения давления составляла  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . Изменением температуры нагревателя плавильного блока регулировали теплоотвод с поверхности отливки и исключали таким образом влияние давления на интенсивность охлаждения затвердевающей отливки. Параметры структуры металла определяли в продольном осевом сечении изготовленных образцов.

Установлено, что средняя площадь сечения макрозерен опытных отливок из алюминия и сплавов Al-4%Si и Al-4%Cu в исследованном диапазоне величин давления уменьшается в 2,3-2,5 раза. При этом характер зависимости размера макрозерна от величины давления свидетельствует о том, что начиная с 200 МПа эффективность воздействия давления на повышение дисперсности литой структуры непрерывно возрастает.

Приложение давления в условиях одинаковой интенсивности охлаждения отливок обеспечивает также измельчение микроструктуры литого металла. Расстояние между осями второго порядка дендритов  $\alpha$ -твердого раствора в отливках из

сплава Al-4%Si уменьшается в 1,25-1,45 раза, а из сплава Al-4%Cu – в 1,42-1,55 раза при наложении давления 200 и 400 МПа соответственно. В алюминиевых отливках дисперсность микроструктуры в этих условиях возрастает в 1,22 и 1,35 раза.

Результаты данного исследования позволяют сделать вывод о том, что более значительное воздействие на структуру отливок в диапазоне используемых в практике величин давления оказывает в результате интенсификации теплоотвода в системе отливка-форма. Так, в отливках из Al-Si сплавов, затвердевших при наложении давления по схеме литья под низким давлением, аналогичное повышение дисперсности структуры литого металла достигается уже в диапазоне величин давления до 3 МПа. Еще более значительное облагораживание литой структуры наблюдается в случае приложения к затвердевающей отливке давления в сочетании со сдвиговыми нагрузками. Так высокая скорость охлаждения и интенсивное движение затвердевающего металла в условиях пуансонного метода прессования обеспечивает уменьшение средней площади сечения макрозерна в отливках из сплава АК7 более чем в 10 раз уже при давлении прессования 50 Мпа. При этом количество иглообразных включений интерметаллидов железа в плоскости шлифа снижается с 4,85 до 2,85% с одновременным уменьшением их протяженности в 1,2 раза, а содержание более компактных иероглифообразных включений интерметаллидов возрастает с 0,2 до 1,95%.

Таким образом, впервые реализован процесс кристаллизации металла под высоким давлением в условиях, обеспечивающих постоянство режима охлаждения опытных отливок независимо от величины давления. Выполнена количественная оценка эффекта модифицирования литой структуры давлением до 400 МПа как термодинамическим параметром.

© Г.Л.Борисов; А.И.Семенченко; Т.В.Стась, 2000г.

## О МЕХАНИЗМЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

*В.З.Кисунько<sup>а</sup>, И.А.Новохатский<sup>б</sup>, Б.Ф.Белов<sup>с</sup>*

а) ДониЦМ, г.Донецк, Украина

б) ОГПУ, г.Одесса, Украина

с) ИПМ НАНУ, г.Макеевка, Украина

Проанализированы проблемы и гипотезы модифицирования жидких металлов и сплавов малыми добавками. Выполнена классификация процессов модифицирования, выделены три типа: гомогенное, гетерогенное и автогетерогенное. Сделан вывод, что выбор модифицирующих добавок может быть выполнен с использованием критериев, способов и методов тестирования в рамках представлений о межструктурном распределении малых примесей в расплавах

Рассмотрены концентрационные эффекты влияния малых добавок на свойства жидких металлов и получаемого из них твердого /литого/ металла. Заключено, что оптимизацию содержания добавок в металлах и сплавах наиболее целесообразно проводить путем прецизионного измерения и сопоставления зависимостей структурно-чувствительных свойств расплавов и технологических и служебных характеристик литого металла. Метод испытан на модельных сплавах Al-Cd, Al-11,68 %Si-Cd, промышленных силуминах АК8МЗ с кадмием и железом, АК11М2 со стронцием и сурьмой, АК5М2 с цинком и АК7 с магнием.

Предложен механизм модифицирующего эффекта влияния малых добавок при формировании поликристаллов, заключающийся во влиянии примеси на размер кластеров, а в процессе охлаждения - на их рост, ассоциацию, образование и рост зародышей. Заключено, что влияние малых добавок на кластерообразование и

зародышеобразование сказывается на процессе кристаллизации, формировании фазового состава, макро- и микроструктуры и, в конечном счете, на соотношении технологических и физико-механических характеристик литого металла.

Подчеркнуто, что требуется пересмотр, устаревших концепций об однозначном установленном влиянии некоторых элементов / только вредном или только полезном/, в частности, лития, кальция, железа, олова, висмута, теллура, цинка и ряда других в сплавах на основе алюминия. Необходимо экспериментально устанавливать и разграничивать области их вредного и полезного воздействия, что особенно важно для сплавов, выплавляемых из вторичного сырья.

© В.З.Кисунько, И.А.Новохатский, Б.Ф.Белов, 2000г.

СТРУКТУРА, ТЕХНОЛОГИЯ,  
СВОЙСТВА

STRUCTURE, TECHNOLOGY,  
PROPERTIES



## **A NEW ASPECT OF IMPROVING FORMABILITY OF LOW-DEFORMABLE ALUMINUM BASE ALLOYS**

*V.I. Mazur, YU.N. Taran, N.S. Romanova*

National Metallurgical Academy of Ukraine

Dnepropetrovsk, Ukraine

### **ABSTRACT**

It was shown that formability of low-deformable Al-Si composite alloys may be enhanced by improving the plasticity of the reinforcing phase comprised by crystals of the eutectic silicon. It was secured by combination of two methods. The first one is reducing of silicon crystals size via increasing of a cooling rate in atomization of liquid alloy. The second one is ensuring of a compact or a nonfaceted growth form of silicon crystals via additional metallization of Si - Si bonds by passing electric current through the liquid alloy. This processes secure perfect formability. The examples such as extruded bars and tubes and press forged pistons was given.

### **INTRODUCTION**

The alloys hardened by second phases like carbides, nitrides, oxides, intermetallics etc. outperform the respective base metals in many service properties, such as strength, hardness, wear resistance, thermal expansion and so on. However, the hardening induced by the second phases leads to a comparatively poor formability that poses problems in making semiproducts like sheet, coil, tubes and pipes by hot or cold working.

This is also true of aluminum base alloys, deformable and cast alike, and especially of eutectic type Al alloys.

A eutectic aluminum alloy includes a metal matrix constituted by a solid solution of alloying elements in aluminum, and a hardening phase whose grains are shaped as fibers, complex-shaped rods or globules. The

two phases solidify simultaneously during the eutectic reaction in the liquid. The eutectic type alloys can thus be regarded as *in-situ* composites, since they are structured like composites and their composite structure develops spontaneously.

As is well-known, the strength  $\sigma$  of a composite is a function of the matrix strength,  $\sigma_m$ , the second phase strength,  $\sigma_f$ , and the volume ratios of the two phases,  $\phi_m$  and  $\phi_f$ ;  $\sigma = \sigma_m \phi_m + \sigma_f \phi_f$  [1].

The composite will show improved strength when  $\sigma_f > \sigma_m$ ; for this to hold, proper selection of the second (reinforcing) phase is necessary. The reinforcer may be an intermetallic like  $\text{CuAl}_2$ , a silicide ( $\text{MgSi}_2$ ) or a covalent phase (Si). Furthermore, eutectic alloys offer an additional way to enhance their performance. It stems from the exceptional simplicity of control over the thickness of the reinforcing fibers, rods or lamellae that can be effected by changing the solidification velocity  $V$ . Assuming  $\lambda_f$  and  $\lambda_m$  as the lamellae thickness of the reinforcer and the matrix respectively, one gets the eutectic spacing  $\lambda = \lambda_f + \lambda_m$ ;  $\lambda^2 = k/V$ . As the solidification velocity  $V$  is increased, the thickness of reinforcing rods or lamellae is decreased, resulting in a dramatic improvement in the reinforcer strength [2]. This is accompanied by improvement in the plastic properties of the reinforcing fibers due to a drastic reduction in the dislocation density and sometimes to formation of dislocation-free fibers.

It is thus seen from the theory of composites that one solution to the problem of improving formability of hard-to-form eutectic aluminum alloys lies in the development of processes that would reduce the thickness of the reinforcer grains to a minimum.

The paper also addresses one other way to improve the strength and plasticity of composite alloys, namely providing metastable metallization in a reinforcer with directional covalent bonds. Here, the

"metallization" is understood as reduced localization of the valency electron cloud density in the bond direction.

### MATERIALS AND METHODS

Aluminum alloys of following compositions were studied: 28.1-42.1 % Si, 1.47-26.00 % Fe, 0.46-0.98 % Ti, 0.23-1.48 % Ni, 0.04-6.35 % Cu, 0.20-0.25 % Zr, 0.06-1.04 % Cr. Each alloy was made by concurrent reduction of its components from their oxides in the arc zone of a 22.5 MVA three phase arc furnace having graphite electrodes. Upon removal of the surface slag layer, the melt was poured into a crucible about 1 m<sup>3</sup> in volume where three phase electric current was passed through the alloy. The current density on the graphite electrodes was varied up to  $5 \times 10^6$  A/m<sup>2</sup>. The melt temperature was maintained in the range 1150-1300 °C.



**Figure 1. Atomized  
powders of Al-Si alloys,  
20x.**

Following an electric current treatment 10 to 15 min long, the melt was atomized by a jet of inert gas. The melt particles were directed into a water-cooled solidification chamber to cool at  $10^3$  to  $10^5$  K/s. The powder particles thus produced are shown in Fig. 1. Those belonging in the size range from 63 to 400  $\mu$ m and having a bulk density of 2.14 g/cm<sup>3</sup> were used as a starting material. The hydrogen content of the dried powder ranged from 3.5 to 4.2 cm<sup>3</sup> per 100 g. On screening and degassing, the powder was compacted using a vertical hydraulic press and aluminum containers. The briquets thus made were stripped of the aluminum shell and hot extruded to bars 70 or 150 mm in diameter or to tubes with an outer diameter of

150 mm and a wall thickness of 25 mm. The bars were turned and cut to pieces that were next pressed to diesel engine pistons.

### EXPERIMENTAL RESULTS AND THEIR DISCUSSION

Cooling heavy ingots at low rates about 100 K/min gives rise to formation of coarse grains of silicon, intermetallics and silicides as seen in Fig. 2a. This results in severe brittleness, making the alloys unsuited for forming. The microstructure of an atomized powder alloy is quite different, especially as regards the dimensions and shapes of the hardening phase grains. In particles about 1 mm in size, small proeutectic silicon crystals appear that have dendritic morphology, Fig. 2b.

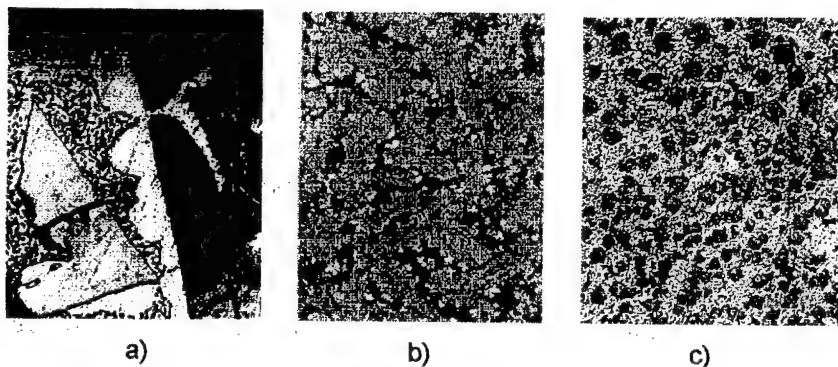


Figure 2. Al-Si alloy microstructure in a heavy ingot (a, 200 $\times$ ) and in granules produced from an unprocessed melt (b, 400 $\times$ ) and a melt electrically treated at  $0.75 \times 10^6 \text{ A/m}^2$  (c, 400 $\times$ ).

They are responsible for the poor formability even at the compacting step. The briquets often ruptured when pushed out from the hydraulic press container, see Fig.3. In order to improve the alloy formability, it was necessary (1) to reduce the volume fraction of nonmetallic phases and (2) to suppress formation of faceted dendrites of silicon



Figure 3. Rupture of an atomized powder briquet.

through favoring a nonfaceted or at least a compact growth form.

The first task is best done via partial freezing of silicon and other alloying elements in the aluminum solid solution. This can be effected by achieving higher temperatures of the melt prior to atomizing and by increasing the cooling rate in solidification. The change in crystal growth form is governed by Jackson's entropy criterion  $K_J = 2R/\Delta S$  which takes into account the degree of interatomic bond rearrangement when an atom passes from a liquid to a solid phase [3]. According to K.A. Jackson, faceted crystals grow in the covalent substances,  $\Delta S > 4 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , while the metals ( $\Delta S < 4$ ) display nonfaceted growth [3].

I.V. Salli suggested a more general criterion [4],

$$K_s = \frac{2R}{\Delta S - \Delta c_p \Delta T / T}$$

The Salli number incorporates the melt supercooling  $\Delta T$ , a process variable that can be used to control the crystal growth form. It should be noted that  $K_S \approx 2R/\Delta S = K_J$  as the supercooling tends to zero. At large supercools  $\Delta T$  and wide differences  $\Delta c_p$  between the heat capacities of the liquid and the solid, nonfaceted crystal forms are possible even with high entropy substances. Since increasing the starting melt temperature prior to solidification results in deeper supercooling, one can expect that higher superheating before atomization will facilitate both the solid solution supersaturation with the alloying additions and the transition from faceted to nonfaceted growth of silicon and silicide crystals.

However, overheating the melt results in poor heat economy and reduced atomizing nozzle life. This makes the approach questionable.

For these reasons, a method to preserve the high-superheat melt structure at low, near-liquidus temperatures was developed.

It was demonstrated previously that a microheterogeneous liquid forms in Al-Si melts that is made up of Si atom clusters held together by

directional interatomic bonds and of an intercluster medium, a metallic-bonded liquid solution [5-7]. The cluster size is a function of the melt temperature and the heat conditions, Fig.4. As the temperature is increased, the cluster size is decreased. It was found more recently that passing electric current through the melt further reduces the cluster size [8]. It may be said that a condition similar to that of a high-temperature melt is achieved in a low-temperature melt under these conditions.

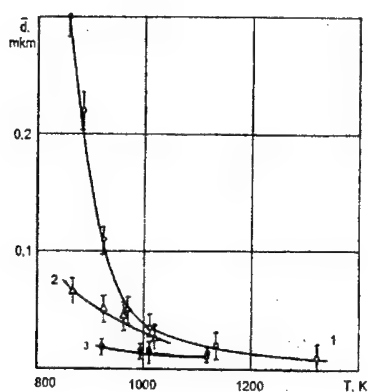


Figure 4. Silicon grain size in Al-Si foils solidified at  $10^5$  to  $10^6$  K/s as a function of temperature. The Si grain size is assumed to be approximately equal to the Si cluster diameter. Curve 1 - The melt in oxide atmosphere; Curve 2 - The melt in vacuum; Curve 3 - Oxide atmosphere with passing electric current through the melt.

This theory was validated by an industrial-scale experiment in which the melt viscosity was found to decrease and its fluidity to improve after 10 to 15 min passing of the electric current, although no temperature change was observed. This enabled a higher yield of the desired particle size.

The powder microstructure displays compact faceted and nonfaceted grains of silicon and silicides, together with alpha aluminum solid solution, Fig.2c.

Aside from a reduction in the most probable size of proeutectic silicon grains in the granules, see Fig.5, increasing the current density results in supersaturation of the major phases silicon and alpha with the

alloying elements as manifested by the decreased lattice constants of the two phases, Fig.6.

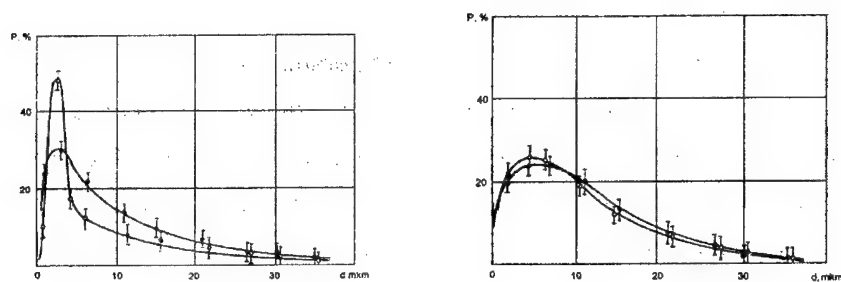


Figure 5. Influence of current density on silicon proeutectic crystal size in atomized powder. a:  $\circ$  - no current,  $\bullet$  -  $0.75 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ ; b:  $\circ$  -  $1.0 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ ,  $\bullet$  -  $1.5 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ .

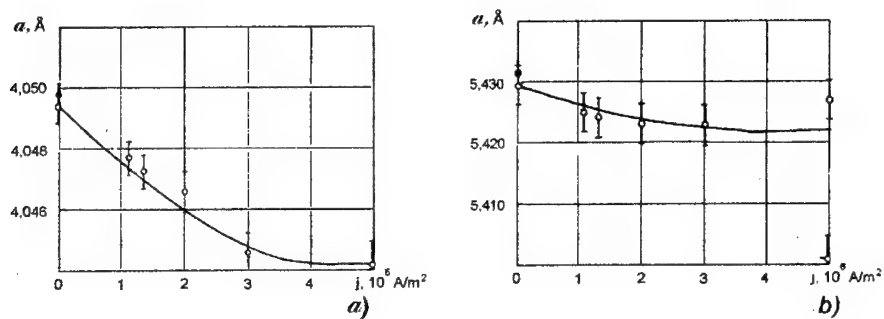


Figure 6. Influence of current density on lattice constants of Al base (a) and Si base (b) solid solutions,  $\bullet$  - equilibrium lattice spacing.

As the granules are heated for degassing and subsequent hot compacting, the supersaturated solid solutions decompose partly or completely, producing submicron grains of silicon, silicides and intermetallics in the metal matrix.

A study into effects of briquet temperature before extrusion in the range from 350 to 500 °C revealed that an alloy with less than 32 % Si reaches a maximum formability in the working zone at 440 °C when the container temperature ranges from 400 to 430 °C. With 32 to 40 % Si, the formability reaches its maximum at 490 °C.

No inner or surface defects were observed on the extruded bars or tubes that exhibited fairly high material properties, see Fig.7 and the Table. The test results were satisfactory enough to recommend the material for forging truck diesel engine pistons.

Table

**Physical and mechanical properties of Al-35Si sintered alloy**

	Test temperature, °C				
	20	100	200	300	400
Tensile strength, MPa	203...240	190...205	154...175	100...115	45...58
Proof stress (0.2), MPa	215	200	160	105	50
Elongation, %	1,8...2,0	2,4...2,6	3,2...3,6	6,4...8,7	18,2...21,0
Brinell hardness	110...142	-	-	-	-
Thermal expansion, $10^6$ °C <sup>-1</sup>		11,5...15,4	16,4	17,1	17,3
Density, g/cm <sup>3</sup>	2,62	-	-	-	-



The pistons were forged in closed dies on an 830 t hydraulic press. When the workpiece was heated to 490 °C and the dies to 250-300°C, the pressed forging showed satisfactory surface quality and internal structure, Fig.8. The pistons were hardly any different from the hot-extruded bars either in microstructure or phase constitution.



Figure 7. Extruded bars and tubes of Al-35Si atomized powder alloy.



Figure 8. Press forged piston blanks.

The finished pistons performed well during standard tests in KAMAZ-7403 260 HP augmented turbocharged diesels. The powder metallurgy alloy was thus found to be a good candidate for diesel engines.

## CONCLUSIONS

The formability of Al-Si composite alloys may be enhanced by improving the plastic properties of the reinforcing phase comprised of Si grains. This was effected through a combination of two approaches, namely

- reducing the size of silicon proeutectic crystals via increased cooling rates in atomization, and

- providing a compact or a nonfaceted growth form of silicon proeutectic crystals via additional metallization of Si-Si bonds by passing electric current through the starting melt.

The process of atomization of low-deformable Al-(35-40%)Si alloys thus developed enables hot extrusion of semiproducts like bars and tubes and pressing these using conventional commercial equipment.

#### REFERENCES

1. W. Kurz, P.R. Sahm, *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin et al, 1975, 271 p.
2. G.V. Berezhkova, *Whiskers*, Nauka Publishers, Moscow, 1969, 158 p.
3. K.A. Jackson, In: *Liquid Metals and Solidification*, Cleveland, 1958, 174.
4. I.V. Salli, Eh.S. Fal'kevich, *Control over Crystal Growth Form*, Naukova Dumka Publishers, Kiev, 1989, 160 p.
5. Yu.N. Taran, V.I. Mazur, *Structure of Eutectic Alloys*, Metallurgiya Publishers, Moscow, 1978, 312 p.
6. A.G. Prigunova, V.I. Mazur, Yu.N. Taran et al., A Study into Makeup of Liquid Al-Si Alloys. Part 1. Hypoeutectic and Eutectic Alloys, *Metallofizika*, 1(5) 1983, 88-94.
7. A.G. Prigunova, V.I. Mazur, Yu.N. Taran et al., A Study into Makeup of Liquid Al-Si Alloys. Part 2. Hypereutectic Alloys, *Metallofizika*, 3(5) 1983, 54-57.
8. V.I. Mazur, V.S. Savel'ev et al., Influence of Additional Metallization on the Structure and Properties of Rapidly Cooled Al-Si Granules, In: *Relationships between a Liquid and a Solid Metallic State*, Sverdlovsk, 1987, 41.

© V.I. Mazur, YU.N. Taran, N.S. Romanova, 2000.

## THE LOWERING OF EUTECTIC SULPHIDE AND PHOSPHATE HARMFUL EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL BY MEANS OF HIGH TEMPERATURE HOMOGENIZATION.

V.I. Bolshakov, G.M. Vorobyov

Pridneprovsk state academy of building and architecture  
Dnepropetrovsk, Ukraine

Any amount of sulphur is widely known to form ferrous sulphide ( $\text{FeS}$ ) with iron, which is the part of easily smelting eutectic  $\text{Fe} + \text{FeS}$ , forming at a temperature  $988^\circ\text{C}$ . This eutectic turns into  $\text{Fe} + \text{FeS}$  at a temperature below  $911^\circ\text{C}$ . The position of these brittle eutectics at the grains limits increases the steel brittleness at a temperature above  $800^\circ\text{C}$  (red-shortness). The phosphorus segregation on grains limits leads to steel embrittlement at a low temperature (cold-shortness).

The harmful effect of these elements on mechanical properties is so great, that their concentration has been the base of steel classification according to the quality.

In general—purpose steel (of ordinary quality) the sulphur concentration should not exceed 0,055 wt% and phosphorous - 0,045wt%. In quality steel the limit sulphur content goes down to 0,04wt% and phosphorous to 0,04wt%, and in high - quality steel, accordingly, to 0,035wt% and 0,035wt%. In super high - quality steel the maximum sulphur and phosphorus content should not exceed 0,015 and 0,025wt%.

The use of continuous casting requires receiving steel with the increased sulphur and phosphorus purity in comparison with the traditional casting into ingot-molds.

In micro-alloyed steel the increase of low temperatures viscosity is seen even at the lowered sulphur content under 0,01%.

In the meanwhile the reduction of the permissible phosphorus and sulphur content is attended by the considerable steel cost increase. That is why the development of such methods of manufacture of steel articles, which would make it possible to obtain the required high mechanical steel properties with the generally accepted standards of the detrimental impurity content is of the practical and scientific interest.

The steel articles production practice, covered by the Russian patent was used in the work [1]. The steel articles lot of the A12 steel was processed on the basis of this technology. According to GOST 1414-75 the phosphorus and sulphur content in this steel is equal to 0,08...0,20 and 0,08...0,15 wt% correspondingly. That is to say, such steel is spoiled by the sulphur and phosphorus content on the level of the requirements imposed for the standard steel.

However, the processing of the free-cutting steel with the actual sulphur and phosphorus concentration correspondingly 0,09 and 0,11 wt% according to the patented process, permitted to obtain the mechanical properties on die level of the high-grade steel. In the meanwhile the processing on the basis of the standard technology has shown tile ordinary low properties, which are typical for the A12 steel.

The most essential property of the patented process is the exception of possibility of the coding of metal being processed below the experimentally determined level. Such requirements are based on the expediency of the sulphur and phosphorus quantity conservation in the solid solution.

High-temperature homogenization of sled 110Г13Л appeared to be very effective for increasing the rate of toughness without cooling it down certain level. The considerable rate of toughness was obtained for this steel.

It can be considered advisable to avoid the heating of bars and slabs in heating wells before hot rolling. The heating of steel for homogenization, for getting homogeneous distribution of adds, is least effective. The additions of admixtures in many cases don't dissolve while reheating. The formation of pores also occurs in places of dissolved adds or on borders of not fully dissolved adds. It's more effective to use heat of melted steel for the purpose of homogenization, especially for alloyed steel. In this way heating in wells can be fully expelled - it's kind of luxury at present. Besides the use of thin-walled heat-instillation covered moulds and thermos-moulds in combination with the use of different kinds of refrigeration can provide full homogenization in a process of slow cooling of bar in a mould after fast crystallization by means of cooling and speedy removal of warm for heating the walls of a mould.

After the bars rolling keeping the needed heat of smelted steel in bars is advisable either to inject it to hot rolling or to insulate heat for the process of homogenization before hot rolling. Such method of bars and slabs treatment allows to keep heat of smelted steel in the same way as the method of continuous casting of steels and to get better homogenization of metal in comparison with present know-how of casting bars in to moulds to say nothing about continuous casting. High rate of homogenization will allow to use cheap charge without additional cleaning of harmful admixture to get the desired mechanical properties. The use of different ways of cooling in moulds allows to get bars plated or reinforced inside for making composite steel items. Besides the use of cooling can increase the life term of moulds.

© V.I. Bolshakov, G.M Vorobyov, 2000.

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ТИПА "ТИКАД" МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЁМКОСТЬЮ

С.А. Фирстов.<sup>а</sup>, В.И. Мазур<sup>б</sup>, А.Н. Калинюк<sup>с</sup>, Л.Д. Кулак<sup>а</sup>

а) Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
г. Киев, Украина

б) Национальная Металлургическая Академия Украины  
г. Днепропетровск, Украина

с) Институт электросварки им. Е.О. Патона  
г. Киев, Украина

Сплавы на основе титана "ТИКАД" системы Ti-Al-Si-Zr обнаруживают высокие прочностные свойства, однако обладают малым запасом пластичности (до 1%).

Данная работа посвящена разработке сплавов и технологии их получения, которые сохраняли бы высокие прочностные свойства и обладали бы достаточной пластичностью.

Получали сплавы из чистых шихтовых материалов методом электронно-лучевой плавки с промежуточной ёмкостью.

Статистика проведённых химических анализов слитков "ТИКАД" ЭЛПЕ показала хорошую воспроизводимость и повторяемость результатов.

Исследования механических свойств металла свидетельствуют, что сплав ЭЛПЕ после деформации на 80% обнаруживает заметную пластичность уже при комнатной температуре - до 1,5%, при дополнительном отжиге (600°C и 700°C) пластичность сплава повышается до 2,5-3,0% не снижая его предела текучести и прочности (800 МПа и 850 МПа соответственно).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности получения сплавов типа "ТИКАД" методом ЭЛПЕ.

Опыт практического применения электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) для выплавки широкого сортамента слитков из отходов как нелегированного титана, так и его сплавов, накопленный в ИЭС им. Е.О.Патона в течение 10 лет, явился основой для разработки технологии получения сплавов системы Ti-Al-Si-Zr, которая и обеспечила выполнение поставленных задач.

Экспериментальные исследования, отработку техники шихтовки расходуемой заготовки, технологии плавки проводили на опытно-промышленной установке электронно-лучевого переплава УЭ-208. На основании анализа технологической схемы и результатов экспериментальных плавки оптимизирован состав расходуемых заготовок. Определены закономерности поведения легирующего элемента с высокой упругостью пара-алюминия, других легирующих (Si, Zr) и примесей (Fe, O, H, N) в зависимости от состава шихты и технологических параметров ЭЛПЕ. Исследовано влияние технологических параметров процесса на химический состав получаемых сплавов.

Показана возможность получения многокомпонентных титановых сплавов заданного состава методом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) взамен традиционного метода - вакуумно-дугового переплава (ВДП).

© С.А.Фирстов., В.И.Мазур, А.Н.Калинюк, Л.Д.Кулак, 2000г.

# ВПЛИВ КОРОЗІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА І ТЕМПЕРАТУРИ НА ЦИКЛІЧНУ ТРІЩИНОСТІЙКІСТЬ МЕТАЛОКЕРАМІК СИСТЕМИ Ti-Si

Б.Д. Василів <sup>а</sup>, О.П. Остап <sup>а</sup>, В.І. Мазур <sup>б</sup>, А.Д. Івасишин <sup>а</sup>,  
С.В. Капустнікова <sup>б</sup>

а) Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
г.Львів, Україна

б) Національна Металургійна Академія України,  
м. Дніпропетровськ, Україна

Інженерні матеріали, такі як композити з металевою матрицею, все ширше застосовуються для виготовлення конструкційних елементів сучасних високоефективних енергетичних пристроїв (газових турбін, двигунів внутрішнього згоряння тощо), а також інших приладів і машин, до яких ставляться вимоги щодо високих питомої міцності, жаро- і корозійної стійкості, опору зародженню й росту втомних тріщин. Однак результати досліджень опору металокерамічних композитів Ti-Si зародженню і росту втомних тріщин є обмеженими. Практично відсутні результати впливу корозійного робочого середовища на циклічну тріщиностійкість цих матеріалів.

У даній роботі подано результати випробувань на циклічну тріщиностійкість металокерамічного композита у вихідному стані після електродугового переплаву (стан А1) та цього ж матеріалу після термомодеформаційної обробки (стан А2).

На підставі експериментальних даних побудовані кінетичні діаграми втомного руйнування (КДВР). Для матеріалу у вихідному стані (А1) встановлено, що його порогові значення  $\Delta K_{th}$  є на рівні конструкційних алюмінієвих та титанових сплавів (рис. 1 а). Корозійне середовище дещо знижує характеристики опору росту тріщини в цьому композиті.

Дослідження швидкості росту втомної тріщини (ШРТ) в матеріалі А2 показало, що він має вищий опір росту тріщини, ніж вихідний А1 (рис. 1' б), особливо у високоамплітудній області. Це пов'язано, в першу чергу, зі структурними змінами матеріалу внаслідок термодеоформаційної обробки.

Погіршення характеристик циклічної тріщиностійкості матеріалів Ti-Si у корозійному середовищі зв'язане з наявністю в композиціях як легувальних елементів (Al, Zr), так і складних силіцидних та інтерметалідних фаз, які мають різну корозійну тривкість.

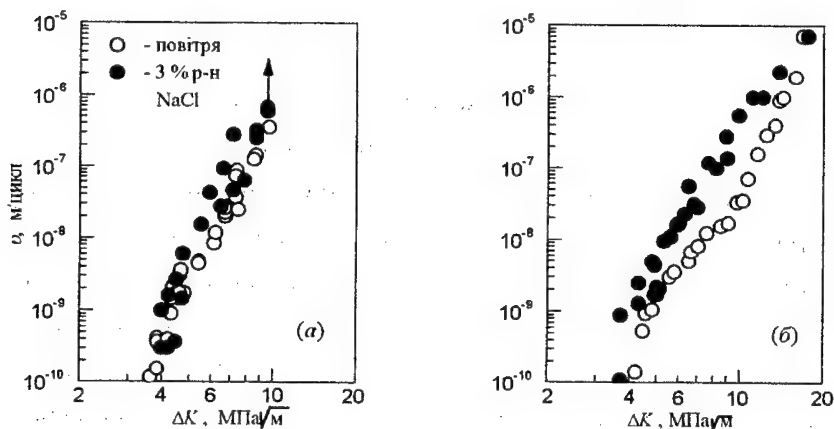


Рис. 1. КДВР металокерамік А1 (а) і А2 (б) на повітрі та в 3 % р-ні NaCl.

На підставі електрохімічних досліджень композитів із різним співвідношенням фаз встановлено, що їх пасиваційні параметри у порівнянні з чистим титаном на порядок гірші. Для цих матеріалів характерне полегшене протікання як анодного, так і катодного процесів. Покращення корозійних параметрів (підвищення поляризаційного опору та зниження пасиваційних струмів) можна досягнути завдяки збільшенню дисперсності керамічної фази (матеріал А2).



Внаслідок випробувань матеріалу А2 на циклічну тріщиностійкість в діапазоні температур 20...700 °С відзначено зростання ШРТ в середній ділянці КДВР ( $\Delta K = 5,0 \dots 12,5 \text{ МПа} \sqrt{\text{м}}$ ) при температурі понад 500 °С (рис. 2). Зі зростанням температури значення  $\Delta K_{fc}$  дещо збільшується, а  $\Delta K_{th}$  зменшується.

На підставі досліджень встановлено, що для металокерамік системи Ti-Si оптимальною з точки зору службових властивостей є структура з двофазною ( $\alpha + \beta$ ) матрицею дисперсних зерен титану, скупчення яких оточені колоніями дрібних силіцидів та інтерметалідів типу  $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$  й утворюють міцний "каркас".

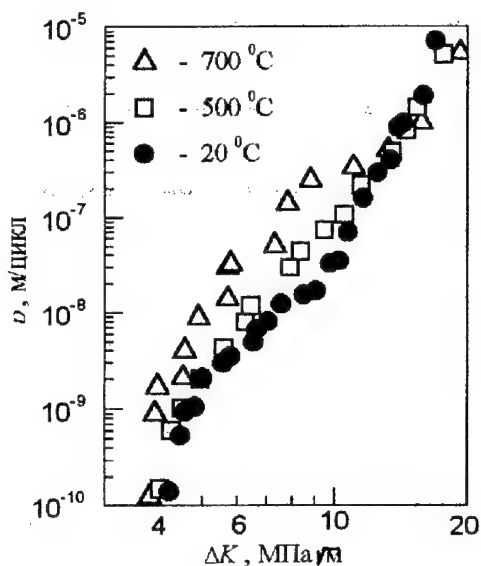


Рис. 2. Вплив високих температур на КДВР матеріалу А2.

Співставлення керамічних і металокерамічних матеріалів за характеристиками міцності і тріщиностійкості показало суттєву перевагу металокераміки, яка зумовлена високою в'язкістю металічної основи та міцністю внаслідок армування керамічною фазою. Проте порівняно з високоміцними сталями, алюмінієвими і титановими сплавами, металокераміки при задовільних порогових ( $\Delta K_{th}$ ) мають низькі критичні ( $\Delta K_{IC}$ ) характеристики циклічної тріщиностійкості (10...20 МПа  $\sqrt{м}$  для керамік і металокерамік проти 50...100 МПа  $\sqrt{м}$  для сталей і титанових сплавів). Тому для нових матеріалів типу керамік і металокерамік роль кінетичних діаграм втомного руйнування (отримуваних на стадії росту макротріщини) як ресурсних характеристик стає проблематичною, тут необхідні нові фізико-механічні підходи, пов'язані з оцінкою пошкоджуваності в процесі зародження початкового макродефекту.

© Б.Д. Василів, О.П. Остап, В.І. Мазур, А.Д. Івасишин, С.В. Капустнікова, 2000г.

## CONTROL OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CR-NI-N EUTECTIC ALLOYS

A. Kazakov

St.-Petersburg State Technical University, Steel and Alloys Dept.,  
Basseynaya 37-49,  
St.-Petersburg, Russia

Cast chromium alloys of system Cr-Ni-N were studied in a wide range of variation of chromium concentration (35-54%) and nitrogen concentration (0.002-1.080%), ensuring the formation of various structures from pure nickel-chromium austenite to two-phase alloys with predominant content of  $\alpha$ -phase.

The experimental data were processed and presented in form of corresponding space topographies illustrating the effect of nitrogen and chromium on alloys structure and properties. From the analysis of these results it was revealed, that the nitrogen austenites the alloys structure ensuring the significant improvement of their strength properties at 900°C. The increase of nitrogen concentration from 0.002 to 0.8% in single-phase austenite alloys results in doubling of  $R_m$  at 900° C, and the monotonically increasing nature of this relationship allows to recommend melting of these alloys at the nitrogen pressure above the atmospheric pressure. For the alloys containing more than 45% of chromium, the relationship  $R_m(900^\circ\text{C}) = f([N])$  is of the extreme pattern. Therefore, the optimum nitrogen concentrations (0.2-0.7% in function of the chromium content of 54-45%, respectively) are sufficiently high to suppress the decomposition of  $\gamma$ -solid solution, but they are limited by the progress of the eutectic crystallization process. Thus, the contribution of nitrogen to the formation of structure and properties of high chromium alloys is crucial, and the revealed regularities in this element effect on the above mentioned alloys specifications allow to justify the selection of melting conditions, ensuring the optimum alloying with nitrogen and high mechanical properties of alloys with different chromium content.

The determinant contribution of nitrogen in formation of structure and properties of eutectic high nickel-chromium alloys was shown and the limits of optimum alloying with nitrogen for these alloys were justified; in particular, for the two-phase alloys the optimum nitrogen contents should be significantly high to suppress the decomposition of  $\gamma$ -solution and to austenitize the structure, however, they are limited by the development of the process of eutectic crystallization.

© A. Kazakov, 2000.

## EUTECTIC ALLOYS FOR SEMI-SOLID FORMING TECHNOLOGY

*A. Kazakov*

St.-Petersburg State Technical University, Steel and Alloys Dept.,  
Basseyaynaya 37-49,  
St.-Petersburg, Russia

The semi-solid forming (SSF) technology is based on the peculiarities of rheological behavior of semi-solid materials (SSM). In turn, the rheological characteristics depend on alpha solid-solution morphology. Therefore, the characterization and control of alpha solid-solution morphology at each stage of SSF technology are of prime importance for a successful realization of this technology. We developed Thixomet software, which offers direct visualization and measurement of complex structures and 3D relationships. Thixomet performs a total quantitative description of 2D and 3D SSM structures, including 3D parameters of the skeleton structure and the real morphology of the alpha grains. This study revealed that the SSM structure has been totally skeletonized. A multiply connected skeleton of the structure is a key attribute of SSF technology and is an inherent characteristic for all SSM suppliers. Many of SSF technology problems can not be solved without an understanding of the nature of skeleton structure formation and its evolution at all stages of SSM production

The fraction liquid-temperature relationship provides the fundamental basis for the design of alloy compositions for SSF technology. Therefore, a search for new SSM compositions, as well as physicochemical understanding of the SSF technology processes, is impossible without analysis of the temperature dependence nature of the liquid fraction. This information is obtained from differential scanning calorimetry (DSC) aided by thermodynamic modeling. The estimated

results in the current study were obtained using the commercial program ChemSage 4.1 and the thermodynamic database SGTE.

The physicochemical composition selection criteria for alloys produced by SSF technology have been developed. The database of critical points for the "fraction liquid-versus-temperature" curves for the commercially important aluminum alloys has been created on the basis of thermodynamic modeling and DSC experiments. The numerical values of the critical points from the "fraction liquid-versus-temperature" curve can be used to optimize the chemical composition of the alloys produced by SSF technology.

© A. Kazakov, 2000.

## ОСОБЕННОСТИ ГАЗОЭВТЕКТОИДНОЙ РЕАКЦИИ В ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛАХ

В.Ю.Карпов

Национальная Металлургическая Академия Украины,  
г.Днепропетровск, Украина

Как ранее было установлено [ 1 ], полиморфное превращение в ряде металлов в присутствии водорода сопровождается газозвтектоидной реакцией ( для железа: аустенит насыщенный водородом ( А ) распадается на феррит ( Ф ) и водород ( Н ). Зарождение газовой фазы в сплошном металле затруднено, что приводит к образованию на межфазной границе особого слоя металла ( Н-слоя ) [2] пересыщенного водородом. Именно образование этого Н-слоя лежит в основе ряда эффектов: самопроизвольной деформации железа, снижения его прочности и других. Исследования полиморфных гидридообразующих металлов ( Zr, Hf, Ti ) показали существенное отличие механизма протекания газозвтектоидной реакции в этих металлах. Первый этап протекания реакции – начало  $\beta$ - $\alpha$  полиморфного превращения (зарождение  $\alpha$ -фазы ) так же сопровождается пересыщением межфазной границы водородом, который не успевает диффундировать в глубь металла. Высокие концентрации водорода приводят к деформации решетки и увеличению ее дефектности. Как только концентрация водорода на границе двух фаз достигнет величины, достаточной для образования гидроида, происходит химическая реакция и на фронте превращения появляется новая фаза – гидроид металла. При этом пересыщение фронта  $\beta$ - $\alpha$  полиморфного превращения водородом в этом участке резко снижается и синтез гидроида прекращается. Дальнейшее движение фронта полиморфного превращения в глубь металла многократно повторяет этот процесс. В результате, после

прохождения фронта полиморфного превращения по объему металла, мы имеем металлическую  $\alpha$ -матрицу с вкраплениями гидридов различного стехиометрического состава. Использование этого эффекта позволяет вести гидрирование металла по всему его объему, а не только с поверхности. Гидриды имеют меньшую плотность и большую твердость, чем металл, поэтому, когда процесс гидрирования идет с поверхности образца, внутренний и наружный объем образца испытывает значительные напряжения, что приводит к образованию трещин. При повторении термоциклов гидриды металла растут постепенно и весь металл равномерно переходит в химическое соединение. Это приводит к получению гидрода однородного состава с мелкокристаллической структурой и низким уровнем внутренних напряжений. Основное достоинство использования этого эффекта - низкое давление насыщения водорода по сравнению с традиционно используемым. Это возможно в следствие очень сильного ( в сотни раз ) пересыщения водородом H-слоя по сравнению с равновесным содержанием водорода в металле при данных термобарических условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. Явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металлов. // Б.И. – 1986. - №31.-С.1.
2. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. О природе аномальной спонтанной деформации железа в присутствии водорода. // Физика металлов и металловедение. –1983.- Т.55.-Вып.4.-С.805-811.

© В.Ю.Карпов, 2000г.

## РОЛЬ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.

Н.П. Сердюк

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г.Днепропетровск, Украина.

Влияние давления водорода на структурообразование газозвтектических сплавов проявляется следующим образом. Как термодинамический фактор, давление (всестороннее сжатие системы) способно воздействовать на основные параметры процесса кристаллизации расплавов, изменяя температуру плавления, концентрацию, объем, плотность и др. С другой стороны, давление водорода вместе с температурой определяют растворимость водорода в расплаве, изменяющего температуру кристаллизации и являющимся материалом газовых каналов при формировании газозвтектической структуры сплава металл-водород. В то же время давление водорода косвенным образом воздействует на кристаллизацию расплава посредством тепломассообмена затвердевающей отливки с окружающей ее газовой средой.

При исследовании влияния давления водорода на растворимость металла было обнаружено, что для Ni, Co, Cr и Ti при определенных параметрах вблизи температуры плавления закон Сиверса ( $S_H = f \sqrt{P_{H_2}}$ ) не соблюдается. Подтверждением отрицательного отклонения от закона Сиверса при высоких температурах являются результаты экспериментов по влиянию водорода на температуру плавления металла.

Анализ величины смещения критических точек металла под влиянием давления водорода говорит о том, что основное влияние



на этот показатель оказывают величины растворимости водорода и в меньшей мере – тип кристаллической решетки металла.

На основании полученных экспериментальных данных были построены диаграммы состояния металл-водород, включающие газэвтектические равновесия (Ni-H, Co-H, Cr-H, Cu-H, Mn-H, Mg-H, Ti-H, Al-H), как в двухкоординатном, так и в трехкоординатном изображениях.

Наиболее эффективно роль прилагаемого давления проявляется в процессах, протекающих с изменением объема, т.е. в процессе кристаллизации насыщенных водородом расплавов, связанном с переходом металла из жидкого состояния в твердое. Основным показателем этого перехода является разница удельных объемов, состоящая, в основном, из объема газовых каналов и пустот в отливке. В идеализированном понятии давление водорода в каналах пористого металла в процессе кристаллизации расплава равно давлению газовой среды, окружающей отливку. Однако на практике этот параметр принимает другое значение.

$$P_{г.к.}^{H_2} = P_{окр.ср.}^{г} + P_{гр.разд.}^{ж-г} + P_{ф.кр.}^{ж}$$

где  $P_{г.к.}^{H_2}$ ,  $P_{окр.ср.}^{г}$ ,  $P_{гр.разд.}^{ж-г}$ ,  $P_{ф.кр.}^{ж}$  – давление водорода в газовых каналах; давление газа в среде, окружающей отливку; сопротивление поверхностного слоя отливки на границе раздела жидкий расплав – газовая среда воздействию системы пористый металл – жидкость; сопротивление жидкого расплава у фронта кристаллизации росту газовых каналов.

Теплообменные процессы между отливкой, газовой средой и кристаллизатором после заливки расплава в форму стимулируют резкое снижение жидкотекучести на границе раздела отливка – газовая среда с образованием корки затвердевшего металла. При

этом значение  $P_{гр. разд.}^{ж-г}$  растет. Одновременно продолжающаяся кристаллизация насыщенного водородом расплава способствует выделению газообразного водорода и росту газовых каналов пористого металла. Это приводит к быстрому повышению давления в системе пористый металл – жидкий расплав. В определенный момент времени это давление превысит  $P_{гр. разд.}^{ж-г}$ , что приведет к деформации корки металла, а затем разрыву с последующим разливом расплава над поверхностью отливки. При этом значение  $P_{гр. разд.}^{ж-г}$ , а также давления в системе пористый металл – жидкий расплав резко снижается. В ходе кристаллизации отливки этот процесс может многократно повторяться.

Все изменения значения  $P_{гр. разд.}^{ж-г}$  через незакристаллизовавшийся расплав отражаются на структуре пористого металла, приводят к многократным изменениям диаметра канала в процессе их роста, а также к образованию гофрированной формы поверхности каналов. При этом степень изменения структуры в процессе газозвтектического превращения в системе металл – водород в основном определяется температурой расплава, временем затвердевания отливки, давлением и составом газовой фазы установки, – т.е. степенью интенсификации теплообменных процессов на границе раздела отливка – газовая среда. При определенных условиях затвердевания отливки, значение  $P_{гр. разд.}^{ж-г}$ , а, следовательно, и давления в системе пористый металл – жидкий расплав, достигает определенного для данной температуры порогового значения, способного вызвать переохлаждение одновременно во всем объеме незакристаллизовавшегося расплава с последующей объемной кристаллизацией. Это явление характеризуется полным разупорядочиванием структуры пористого

металла — она напоминает структуру грубого конгломерата. Для снижения негативного влияния  $R_{\text{ф.кп.}}^{\text{ж.р.}}$  в процессе кристаллизации пористого металла в месте разлива расплава над поверхностью отливки производят дополнительный подогрев или принимают другие меры в зависимости от конфигурации и структуры отливки.

Сопротивление жидкого расплава у фронта кристаллизации росту каналов  $R_{\text{ф.кп.}}$  находится в прямой зависимости от вязкости расплава и является усредненной величиной, так как при температурах, близких к температуре кристаллизации расплава, согласно квазиполикристаллической модели строения, его структура представляет собой сочетание кластеров и разупорядоченных зон с более рыхлым расположением частиц. Поэтому, в ходе роста газовые каналы оказываются в неодинаковых условиях: каналы, растущие в плотные группировки, снижают диаметр и могут захлопнуться, а каналы, растущие в рыхлую структуру расплава, увеличивают диаметр и имеют большую протяженность. Для снижения негативного влияния неоднородности расплава у фронта кристаллизации на рост каналов необходимо создать определенные термокинетические условия кристаллизации расплава, заключающиеся, прежде всего в том, чтобы повысить температуру и скорость охлаждения расплава.

© Н.П. Сердюк, 2000г.

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА ПРИ НАМОРАЖИВАНИИ В НАПРАВЛЕНИИ СИЛЫ ГРАВИТАЦИИ**

*А.Г. Тимченко*

Государственная Металлургическая Академия Украины,  
г.Днепропетровск, Украина

В основу работы положены результаты исследований газозвтектической кристаллизации в системе металл-водород, проводимых в Государственной Металлургической Академии Украины и позволивших получить новый пористый композиционный материал (газар).

Получение газаров включает насыщение расплава водородом и последующую кристаллизацию в условиях направленного теплоотвода. Известные способы не позволяют в полной мере раскрыть закономерности кристаллизации сплавов газозвтектического типа из-за факторов, не поддающихся контролю интенсивного перемешивания расплава при разливке, его преждевременного охлаждения во всем объёме, захвата твердых включений, отрыва газовых пузырьков с поверхности фронта кристаллизации.

Для проведения экспериментов спроектирована и изготовлена лабораторная установка, представляющая собой автоклав высокого давления, в нижней части которого помещена плавильная печь, в верхней - устройство, с перемещающимся холодильником. Металл насыщали водородом из газовой фазы в диапазоне давлений 0,01-10 МПа. Температуру расплава измеряли с точностью до  $\pm 5\text{K}$ . Экспериментально определена оптимальная схема намораживания в направлении силы гравитации, позволившая повысить устойчивость газовой фазы на фронте кристаллизации,

избежать интенсивного перемешивания расплава в момент соприкосновения последнего с холодильником, регулировать металлостатическое давление на фронте кристаллизации, нарушать и возобновлять контакт холодильника с расплавом в процессе кристаллизации. Показано влияние морфологии фронта кристаллизации на формирование газокристаллических структур при реализации газозвтектического превращения, в частности, на возможность порообразования, минимальный размер, форму и поверхность пор.

Проведены систематические исследования влияния давления газа, температуры расплава и интенсивности теплоотвода на геометрию и структуру газокристаллических колоний. Установлено, что температурная зависимость пористости находится в хорошем соответствии с температурной кривой растворимости водорода в металле. Получено косвенное подтверждение существования процесса "кипения" для условий обычной кристаллизации системы металл-водород.

Предложено обоснование дискретного роста газовых каналов газаров, основанное на переходе от нестационарного распределения водорода вблизи фронта кристаллизации к стационарному, при котором средняя протяженность пор прямо пропорциональна времени реализации указанного перехода, увеличивающегося с уменьшением давления водорода и повышением скорости кристаллизации.

Предложена модель механизма образования гофра на поверхности газовых каналов, включающая пульсацию газового пузырька на фронте кристаллизации, позволившая сформулировать условие получения газаров с макроскопически гладкой поверхностью пор.

© А.Г. Тимченко, 2000г.

## ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ.

*В.Ю.Костыря, Ю.Ф.Костыря*

Национальная Металлургическая Академия Украины

г. Днепропетровск, Украина.

Эвтектическое превращение, наблюдаемое при кристаллизации систем "металл-водород" [1], аналогично протекает и в оксидных системах [2]. Однако, газонасыщение и кристаллизация оксидов имеет существенные отличия, как по кинетике, так и по морфологии получаемого плавнено-литого пористого слитка. В частности, в системах "оксид-водород" отсутствует возможность образования гидридов [3]; время "живучести" оксидного расплава и высокая кинематическая вязкость кристаллизующихся оксидных систем не позволяют полностью зафиксировать в слитке газовую фазу, - ни ускоренным охлаждением, ни деформацией твердеющего расплава [4].

В данной работе нами исследованы и установлены основные этапы порообразования при кристаллизации оксидных систем  $MgO-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2$  и  $CaO-Al_2O_3$ , обработанных  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $CH_4$  и их смесями. Опытные слитки выплавлялись из брикетированной шихты в однофазной дуговой электропечи мощностью 150 кВт. Газонасыщение расплава проводилось при разливке через графитовый фильтр-пробку. Расплав разливали в теплоизолированные графитовые изложницы различной формы. Из слитков вырезали пластины, на которых исследовалась морфология пор и стереология ингредиентов структуры. Установлено, что основной вклад в формирование пористого ансамбля газо-оксидных эвтектик вносит кристаллизационная деформация, вызванная как

давлением насыщения, так и избыточным давлением кристаллизации вследствие повышения плотности и вязкости твердеющего расплава.

Ансамбль пор в опытных слитках представлен преимущественно тремя морфологическими типами пор: колонии цилиндрической формы, образовавшиеся в периферийной зоне; пузырьковые сферолиты, формирующиеся в осевой зоне; поры в виде равносторонних треугольников, полученные в слитках при насыщении расплава разлагающейся газовой смесью. Распределение и морфология пор повторяет ход фронта кристаллизации и отражает характер теплоотвода от кристаллизующегося слитка. Зарождение пор происходит при температуре около  $2900^{\circ}\text{C}$ , объемная усадка расплава отсутствует и форма газовых пузырьков близка к идеальной. По мере достижения расплавом кристаллизационно - гидростатического равновесия поры приобретают округлую (цилиндрическую) форму, сориентированную по направлению теплоотвода с углом ориентации цилиндрических осей координат -  $120^{\circ}$ . При  $\sim 2500^{\circ}\text{C}$  пузырьки размером менее 0,2 - 0,3 мм вследствие объемного зонального уплотнения "затягиваются" расплавом. Газ при этом сегрегирует в локальные микрообъемы, инициируя процессы коалесценции и сфероидизации, необходимые для образования пузырьковых пор - сферолитов. Суперпозиция гравитационных сил и сил кристаллизационной деформации приводит к образованию "роёв" газовых несплошностей, форма которых определяется степенью переохлаждения расплава и направлением действия сил деформации. По мере затвердевания расплава после прохождения эвтектического интервала температур наряду с мелкими порами формируется большое количество протяженных сквозных

капиллярных каналов, величина которых во много раз превышает размеры первичных кристаллов шпинели, что создаёт предпосылки к формированию зон поровзаимодействия. Это можно объяснить действием сил наведенной деформации при переохлаждении слитков в интервале между линиями солидус и ликвидус – избыточное давление газонасыщения приводит к образованию “деформационных вихрей”, нарушающих локальную сплошность расплава и инициирующих порообразование по капиллярным каналам. Интенсивное уплотнение расплава происходит около температуры  $1800^{\circ}\text{C}$ , он становится коллоидным, области воздействия кристаллизационной деформации дискретизируют на его микрообъёмы, связанные между собой капиллярными каналами. При температуре ниже  $1500^{\circ}\text{C}$  поры приобретают направленную морфологию “колониального” типа, их величина незначительно возрастает с увеличением времени нахождения расплава в межкритическом интервале температур и давления газонасыщения, причем зависимость между временем выдержки и диаметром пор – линейная, а между давлением и диаметром – возрастающая, гиперболическая. Характерной особенностью кристаллизации исследуемых газоармированных расплавов является формирование чередующихся пористо-монолитных слоёв преимущественно вблизи осевой зоны слитка. После обработки результатов эксперимента на ЭВМ по методу конечных разностей получена линейная зависимость, существующая между внешним кристаллизационным давлением и морфологией формирующихся пор, причем с увеличением времени газонасыщения зависимость преобразуется в гармонику. Равномерно распределенная пористая структура формируется с параметрами, изменяющимися по параболическому закону, и не зависит от времени газонасыщения.



**Выводы:**

- при газозвтектической кристаллизации оксидных расплавов формируется упорядоченный пористый ансамбль, состоящий из чередующихся пор и поровых каналов различной морфологии, которая определяется характером теплоотвода, строение пор определяется, применительно к газоармированным оксидным системам, вязкостью расплава, а также характером хода фронта кристаллизации и суперпозицией стоковских и кристаллизационно - гравитационных сил.

- установлена возможность регулирования морфологии пор - перевода их из сферической формы в правильную треугольную при насыщении расплава разлагающейся газовой смесью.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Shapovalov V. Structureformation behaviour of alloys during gas-eutectic transformation and prospects of the use of hydrogen in alloying // Microstructural Design by Solidification Proctssing. TMS, Materials Week 92, Chicago, November - 1-5, 1992. - P. 207-216.
2. Авторское свидетельство СССР №4623456 Шаповалов В.И., Климкович Н.С., Костыря Ю.Ф., Бойко Л.В.
3. Ребиндер П.А. Исследование в области поверхностных явлений ОНТИ, 1936.
4. Явойский В.И. Газы и включения в стальном слитке. М.: Металлургиздат, - 1955. 241с.

© В.Ю.Костыря, Ю.Ф.Костыря, 2000г.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМЕДИСТЫХ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

*Ю.Г.Бобро, Д.А.Гусачук, И.О.Парфентьева*

Луцкий государственный технический университет,  
г.Луцк, Украина

В последние годы в исследованиях особое внимание уделялось синтезу литейных композитных материалов (ЛКМ) с микрогетерогенной структурой. Разработка такой группы ЛКМ связана с использованием серых и белых чугунов, содержащих медь в количествах, выходящих за пределы её растворимости в Fe-C сплавах.

В основу научных принципов создания ЛКМ заложен ряд следствий, вытекающих из интеграции неравновесной термодинамики и синергетики [1]. Ввод в чугуны меди в количествах 6...10% мас. сопровождается существенным изменением флуктуационной ситуации в расплавах. В свою очередь, активизируется процесс самоорганизации новых диссипативных состояний. Этот процесс, состоящий из большого числа дискретных переходов при затвердевании, приводит к образованию новой по своей природе высокомедистой фазы, известной как  $\epsilon$ -фаза [2]. По данным рентгеновского микроанализатора IXA-733 в высокомедистой фазе могут растворяться практически все компоненты чугунов, кроме углерода.

В теоретических и прикладных аспектах разработки ЛКМ определённый успех достигнут при использовании в качестве основы для их создания чугунов с шаровидным графитом [3]. Особый интерес представляет микроструктура таких сплавов, связанная с морфологией высокомедистой фазы. В экспериментах установлено,

что в структуре отливки высокомедистая фаза формируется как оболочка вокруг графитных кристаллитов.

Известный [4] механизм образования графитной эвтектики и её расслоение в слабо заэвтектических сплавах может отсутствовать, поскольку графитные кристаллиты в высокомедистых чугунах не служат подложкой для графитизации. По существу в высокомедистых чугунах с шаровидным графитом результатом эвтектического превращения является образование ледебурита, что подтверждено в экспериментах.

Таким образом, предложенный механизм кристаллизации высокомедистых чугунов с шаровидным графитом может пролить свет на известное специалистам двойственное влияние меди на процесс графитизации: при низких и средних её концентрациях (до 2,0% мас.) - как графитизатор, а при содержании свыше 6,0% мас. - как добавка, приводящая к отбелу.

Сложность явления, определяющего механизм формирования структуры в высокомедистых чугунах с шаровидным графитом, остаётся до конца не выяснена и служит предметом для постановки дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир. - 1980. - 383 с.
2. Гудремон Э. Специальные стали. Пер. с нем. - М.: Металлургиздат, 1959. - 952 с.
3. Бобро Ю.Г., Дмитриук Н.В., Гусачук Д.А., Высокомедистые чугуны с шаровидным графитом // Литейное пр-во. -1997. -№ 10. -С.9-11.
4. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. - М.: Металлургия, 1969. - 416с.

© Ю.Г.Бобро, Д.А.Гусачук, И.О.Парфентьева, 2000г.

## МОРФОЛОГИЯ ФОСФИДНЫХ ЭВТЕКТИК

И.М.Спиридонова, Н.В.Бутенко

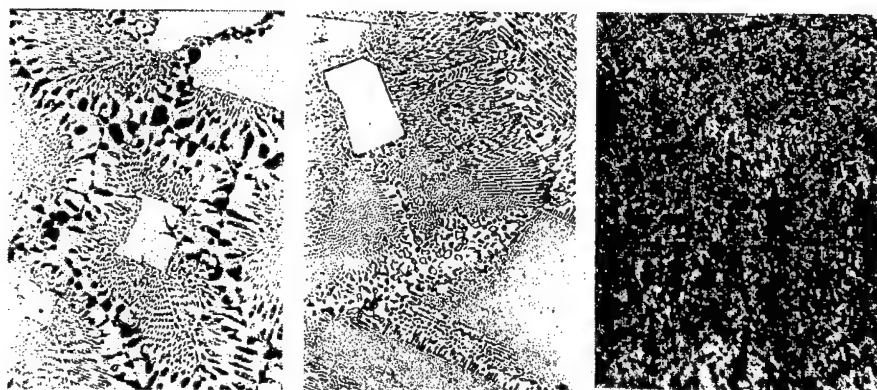
Днепропетровский госуниверситет,

г.Днепропетровск, Украина

В работе исследовали структурообразование эвтектик в сплавах систем Fe-P, Fe-P-V и Fe-P-Mo. Изучен фазовый и структурный состав сплавов этих систем.

В системе Fe-P наблюдали эвтектическое превращение  $J\rightarrow\gamma+Fe_3P$ . В процессе кристаллизации заэвтектического сплава получены первичные кристаллы фосфида  $Fe_3P$  (рис.1а), в доэвтектическом сплаве дендриты твердого раствора на основе  $\gamma$ -Fe.

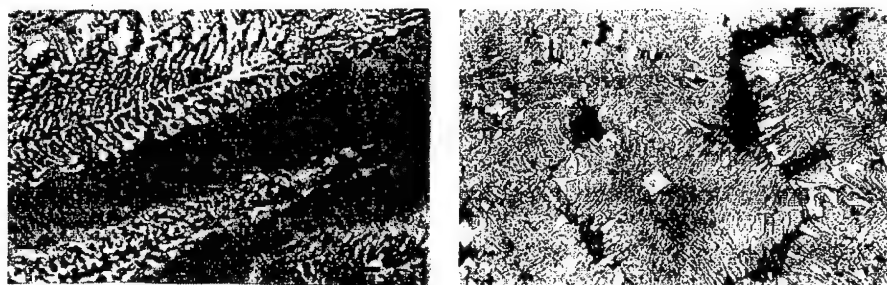
В системе Fe-P-V в изученных сплавах кристаллизуется три моновариантных эвтектики  $\gamma + Fe_3B_{0,29}P_{0,71}$  (рис.1б),  $\gamma + Fe_2B$  и  $\gamma + Fe_3B_{0,63}P_{0,37}(\epsilon_1)$  (рис.1д). В зависимости от состава сплава в роли



а)

б)

в)



г)

д)

Рис.1

первичных кристаллов выделяются фазы  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,29}\text{P}_{0,71}$ ,  $\varepsilon_1$  или  $\text{Fe}_2\text{B}$ . В исследованном концентрационном диапазоне в системе Fe-Mo-P наблюдаются две двойные эвтектики с различной степенью окисления микроструктуры при тепловом травлении:  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P}$  и  $\gamma + \text{MoP}$  (см.рис.1г). Здесь присутствует также тройная эвтектика  $\gamma + \text{Fe}_3\text{Mo}_2 + \text{MoP}$  (рис.1в). В зависимости от состава сплава, в роли первичных кристаллов выступают фазы  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\gamma$  или  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ .

Все двойные эвтектики в данных системах, а именно,  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\gamma + \text{Fe}_3\text{B}_{0,29}\text{P}_{0,71}$ ,  $\gamma + \varepsilon_1$ ,  $\gamma + \text{Fe}_2\text{B}$  и  $\gamma + \text{MoP}$  имеют стержневое микростроение. Эвтектические колонии наследуют форму базовых кристаллов. Двухфазное зерно  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P}$  имеет форму роста фосфида  $\text{Fe}_3\text{P}$ , бикристалл  $\gamma + \text{Fe}_3\text{B}_{0,29}\text{P}_{0,71}$  имеет форму роста  $\varepsilon$ -фазы. Растворение бора в фосфиде железа  $\text{Fe}_3\text{P}$  уменьшает дифференцировку колоний в соответствии с выражением:

$$\left( \frac{\delta_1}{\delta_1 + \delta_2} \right)_{\gamma + \varepsilon} < \left( \frac{\delta_1}{\delta_1 + \delta_2} \right)_{\gamma + \text{Fe}_3\text{P}} \quad (1)$$

Тройная эвтектика  $\gamma + \text{Fe}_3\text{Mo}_2 + \text{MoP}$  имеет сложную морфологию.

Измерялась микротвердость первичных фаз и эвтектик. Установлено, что эвтектика  $\gamma + \epsilon$  имеет большую твердость, чем эвтектика  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P}$  (на  $200\text{кг/мм}^2$ ) и сравнима с  $\gamma + \text{Fe}_3\text{B}_{0,63}\text{P}_{0,37}$ . Микротвердость эвтектики  $\gamma + \text{Fe}_2\text{B}$  незначительно выше, чем у эвтектики  $\gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ .

Проведен аналитический анализ кинетики роста эвтектических колоний в тройных сплавах, имеющих пластинчатое и стержневое строение. Экспериментально показана преимущественная зависимость дифференцировки фаз в колониях от удельных поверхностей на границах фаз с расплавом.

Построена модель механизма образования тройных эвтектик.

© И.М.Спиридонова, Н.В.Бутенко, 2000г.

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗМІШАНОГО ТИПУ.

*І.М. Спиридонова, А.Л. Симонов*

Дніпропетровський державний університет,  
г.Дніпропетровськ, Україна

При виникненні розчинів змішаного типу поєднуються ситуації заміщення атомів розчинника з проникненням розчиненого атома між вузлами. Аналіз можливостей утворення таких розчинів на базі фериту, аустеніту, боридів, карбидів необхідно починати з об'ємного фактору.

Зміни в періоді кристалічної ґратки при утворенні твердих розчинів проникнення-заміщення можливо подати наступним рівнянням:

$$a_{m.p.} = a_1 + 2 \cdot \sum_{i=1}^N [k_i^I (r_i - r_1) \cdot C_i^I + k_i^{II} (r_i - 0,41r_1) \cdot C_i^{II} + k_i^{III} (r_i - 0,291r_1) \cdot (1 - C_i^I - C_i^{II})]$$

де  $a$ ,  $a_1$  - період ґратки твердого розчину та розчинника;

$r_1$ ,  $r_2$  - радіуси атомів розчинника та розчиненого компоненту;

$k^I$ ,  $k^{II}$ ,  $k^{III}$  - коефіцієнти, які враховують взаємодію;

$N$  - кількість компонентів в твердому розчині.

Одночасна присутність у розчині двох металоїдних атомів вносить корективи у співвідношення, яке визначає появу заміщення атомів розчинника. Наприклад, розчинення бору у фериті і аустеніті повинно супроводжуватися збільшенням кількості актів заміщення. Атом вуглецю, який займає міжвузлі буде витискувати атом бору на

позиції заліза. Значна різниця у розмірах атомів бору і заліза  $[r_{Fe} - r_B = (0,124 - 0,073)]$  нм створює додатковий об'єм для проникнення атомів металоїду або заміщення легуючим елементом з радіусом більшим радіусу атома заліза. Тому для потрібних і багатокомпонентних твердих розчинів граничне співвідношення, яке забороняє проникнення атомів металоїду повинно перевищувати показник 0,59. Можливість компенсації об'ємних ефектів, які виникають при одночасному розчиненні границі бору та вуглецю багатокомпонентним легуванням перевіряли шляхом підрахунку коефіцієнту компактності тетрагональної ґратки бориду  $Fe_2B$ .

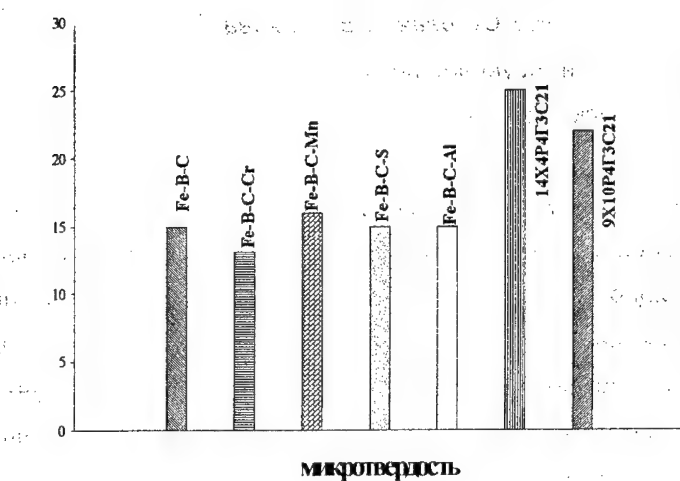
Сумісне легування бором та вуглецем утворює умови для багатокомпонентного легування Cr, Mn, Si, Al. При цьому доцільно уявити існування певних угруповань в розташуванні атомів, наприклад, атом алюмінію буде оточений атомами бора, за якими будуть розташовуватися атоми хрому. Ріст швидкості охолодження збільшує як число заміщень  $B \rightarrow Fe$  так і створює можливості для підвищення розчинності у ґратці легуючих елементів.

Утворення багатокомпонентних твердих розчинів на базі борида  $Fe_2B$  підтверджується вимірами їх мікротвердості та мікрокрихкості.

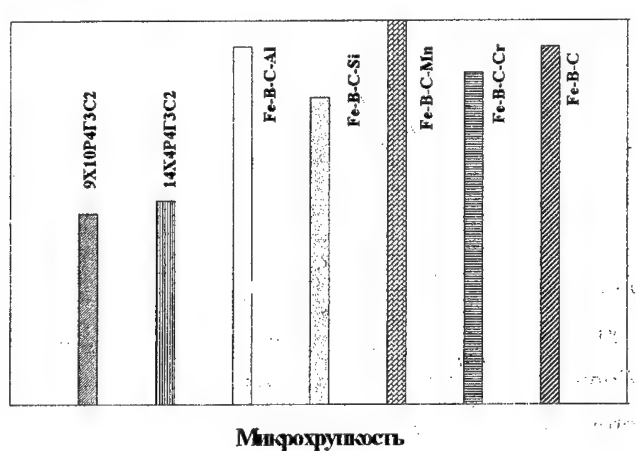
Як видно, збільшення мікротвердості може поєднуватися зі зниженням мікрокрихкості. Але при цьому зміну параметру ґратки спостерігали тільки у випадку підвищеного вмісту хрому.



а) мікротвердість легованих боридів



б) мікрокрихкість легованих боридів



а - мікротвердість легованих боридів;  
б - мікрокрихкість легованих боридів

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В КОНТАКТНОЙ ЗОНЕ (Fe-B-C)/Л62

*И.М.Спиридонова, Е.В.Суховая, С.Б.Пиляева*

Днепропетровский госуниверситет

г.Днепропетровск, Украина

Сплавы Fe-B-C находят применение в качестве наполнителей композиционных материалов. Основным требованием к композиционным материалам является требование прочной адгезионной связи на межфазных границах раздела. Поскольку в процессах контактного взаимодействия активно участвуют эвтектические составляющие сплавов Fe-B-C, актуальным является исследование поведения именно этих составляющих при контакте твердых наполнителей с расплавленной связкой.

Составы изученных наполнителей находились в концентрационных пределах 1,5-10,0%B; 0-0,4%C, 0-10,0%Cr, Fe-остальное (в вес.%). Скорость охлаждения наполнителей составляла 100 К/с. В качестве сплава-связки использовали латунь Л62.

Микроструктура композиционных материалов характеризуется наличием частиц наполнителя, равномерно распределенных в матрице. На межфазных границах со стороны латуни отсутствуют видимые изменения структуры. Однако, методом МРСА установлено повышенное содержание железа в матрице вблизи границы раздела.

Со стороны наполнителей Fe-4C-0,5B и Fe-10Cr-4C образуется либо сплошной ободок; либо отдельные кристаллы в виде глобулей, имеющие перлитную структуру, легированные Zn и, незначительно, Cu. Кроме того, изменяется состав аустенита в эвтектиках  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>(C,B) и  $\gamma$ -(Fe,Cr)<sub>3</sub>C из-за растворения в них Zn и Cu. Причем, в отдельных местах образца с наполнителем Fe-10Cr-4C

вместо аустенита в эвтектике  $\gamma-(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$  наблюдается твердый раствор Fe-Zn-C-Cu.

На границах раздела с наполнителями Fe-5B и Fe-4,7B-1,5C кристаллы с перлитной структурой практически не образуются. В образце с наполнителем Fe-5B в контактной зоне вместо эвтектики  $\gamma\text{-Fe}_2\text{B}$  наблюдается конгломерат трех фаз: фазы на основе железа, фазы с перлитной структурой и борида  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Особенностью структуры границ раздела с наполнителями Fe-10B и Fe-10Cr-10B-0,2C является формирование перекристаллизованного слоя, отличающегося повышенным содержанием железа по сравнению с исходным сплавом и присутствием Zn и Cu. Эвтектика  $\gamma\text{-Fe}_2\text{B}$  в образце с наполнителем Fe-10B отличается от исходной составом аустенита и более крупной дифференцировкой. Хотя по аналогии с образцом, упрочненным частицами сплава Fe-5B, можно было бы также ожидать высокой интенсивности процессов контактного взаимодействия в местах расположения эвтектики  $\gamma\text{-Fe}_2\text{B}$ , это предположение не подтверждается. В образце с наполнителем Fe-10Cr-10B-0,2C протекают процессы коалесценции, приводящие к еще большему разделению фаз грубого конгломерата  $\gamma+\text{Fe}_2(\text{B,C})$ , и после пропитки по границам зерен  $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  присутствует только аустенит, легированный цинком и, незначительно, медью.

В структуре эвтектики C- $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  в образце с наполнителем Fe-9B-2C практически не происходит изменений.

Таким образом, изученные эвтектические составляющие могут быть расположены в следующий ряд в порядке возрастания интенсивности процессов контактного взаимодействия с их участием:  $\text{C-Fe}_2(\text{B,C}) \rightarrow \gamma\text{-Fe}_3(\text{B,C}) \rightarrow \gamma\text{-Fe}_3(\text{C,B}) \rightarrow \gamma\text{-(Fe,Cr)}_3\text{C} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2(\text{B,C}) \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{B}$

Описанные структурные изменения можно объяснить тем, что при пропитке наполнителей Fe-B-C расплавленной латунной

связкой происходит оплавление аустенита, входящего в состав эвтектик. Снижение температуры плавления аустенита до температуры пропитки (1100°C) вызвано диффузией цинка. Затем при последующем охлаждении за счет элементов, перешедших в расплав, на не растворившихся участках наполнителя нарастает сплошной/не сплошной перекристаллизованный слой. Поскольку при пропитке карбидная фаза, входящая в состав ледебуритных эвтектик, не растворяется, перекристаллизованный слой отличается составом фазы на основе железа и наследует морфологию исходной эвтектики с более крупной дифференцировкой.

Аустенит в борокарбидной эвтектике  $\gamma\text{-Fe}_3(\text{B,C})$  растворяется в минимальной степени, а в боридной эвтектике  $\gamma\text{-Fe}_2\text{B}$  – в максимальной. Это вызвано тем, что боридная эвтектика отличается более высоким содержанием железа и более крупной дифференцировкой. При пропитке происходит оплавления эвтектической фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$  в местах ее контакта с аустенитом и последующая ее перекристаллизация на первичных кристаллах  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Снижение интенсивности растворения аустенита эвтектик  $\gamma\text{-Fe}_2\text{B}$  и  $\gamma\text{-Fe}_2(\text{B,C})$  в образцах с наполнителями Fe-10B и Fe-10Cr-10B-0,2C связано с тем, что объем аустенита в этих образцах небольшой, а следовательно, концентрация растворенных в  $\gamma$  примесей – высокая. Это, с одной стороны, затрудняет диффузию цинка в аустенит, а, с другой стороны, повышает температуру эвтектического превращения  $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{B}$ . Предложенный механизм структурообразования в контактных зонах подтверждается отсутствием изменений в структуре эвтектики C- $\text{Fe}_2(\text{B,C})$  после пропитки.

© И.М.Спиридонова, Е.В.Сухова, С.Б.Пиляева, 2000г.

## ОСОБЕННОСТИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНАХ

*Г.Е.Белай, Н.В.Дворникова, М.О.Матвеева*

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г.Днепропетровск, Украина

Значительное повышение эксплуатационных характеристик износостойких белых чугунов при значительном снижении содержания легирующих элементов возможно при упрочнении их нитридными и карбонитридными включениями, путем легирования азотсодержащими ферросплавами.

Влияние легирующих элементов на усвоение азота и процессы структурообразования в сплавах зависит от их индивидуального и комплексного влияния на активность и коэффициенты активности  $[C]$ ,  $[N]$ , коэффициенты распределения  $[C]$  и  $[N]$  в жидком и твердом состоянии, коэффициенты диффузии легирующих элементов и их внутрифазное и межфазное распределение в твердых сплавах. Наибольшее значение параметров взаимодействия легирующих элементов с азотом ( $e_N^i$ ) имеют:  $Ti = -0,60$ ;  $V = -0,10$ ;  $Cr = -0,046$ ;  $Mn = -0,023$  [1]. Элементы, обладающие пониженным сродством к углероду, концентрируются в эвтектике. Элементы, обладающие повышенным сродством к углероду, обогащают, как правило, цементит ( $K_n^{лэ} > 1$ ). Титан, хром и ванадий сильно увеличивают отбеливаемость  $K_n > 1$ . Модифицирование РЗМ повышает твердость и износостойкость белых валковых чугунов, их физико-механические свойства, измельчает структуру матрицы. Кроме того, для получения биметаллических валков внутреннюю зону получают из модифицированных серых и половинчатых чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом [2]. Без применения модифицирования

белых чугунов в рабочем слое нельзя обеспечить свариваемость слоев из белого и серого чугуна.

В настоящей работе исследовали влияние легирования ванадием, титаном, азотом и модифицирования РЗМ на особенности эвтектической кристаллизации в белых чугунах.

Легирование V, Ti и N создает карбонитридную основу для зарождения первичной структуры (рис.1). Эта основа служит

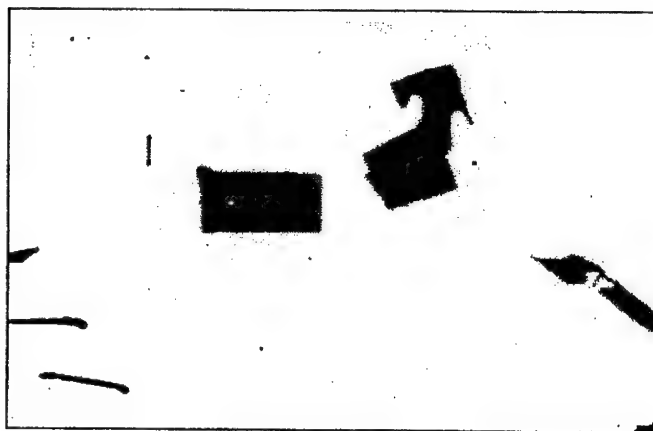


Рис.1. Последовательность зарождения первичной структуры, X 500

центрами кристаллизации для аустенита и эвтектики. Нитридные и карбонитридные фазы подавляют развитие пограничной ликвации при росте первичного аустенита, отмечается резкое увеличение их растворимости в первичном аустените. Первичная фаза упрочняется растворами внедрения (VN, TiCN и др.). Продукты распада первичного аустенита, обогащенного углеродом и нитридами, отличаются повышенной дисперсностью, твердостью и прочностью.

При легировании белого азотированного чугуна ванадием и титаном получено наибольшее количество упрочняющих фаз, общее их количество составило 0,065...2,110 об.%, средний размер нитридов 11...19 мкм, карбонитридов 2,0...3,0 мкм (табл.1).

Таблица 1

Влияние легирования V, Ti, N и модифицирования РЗМ на размер и количество упрочняющих фаз в белых чугунах

№ плавки	V	Ti	N	РЗМ	Содержание включений, %	Средний размер включений, мм	Число включений на 1 мм <sup>2</sup>
содержание элементов, %					карбонитриды титана		
2-1	1.47	0.191	0.264	-	1.917	0.002	2819
2-2	1.72	0.255	0.240	0.09	2.110	0.003	2021
2-3	1.71	0.205	0.236	0.18	2.048	0.003	2181
2-4	1.45	0.288	2.240	0.28	1.848	0.003	2251
содержание элементов, %					нитриды титана		
2-1	1.74	0.191	0.264	-	0.296	0.012	19
2-2	1.72	0.255	0.240	0.09	0.065	0.006	19
2-3	2.71	0.205	0.236	0.18	0.092	0.009	11
2-4	1.45	0.288	0.240	0.28	0.063	0.009	37



а



б



в



г

Рис.2. Структура чугуна валков исполнения ТПХН60 (а,в) и легированных V, Ti, N (б,г); а, б – x100; в,г - x500



Комплексное легирование ванадием, титаном, азотом и модифицирование РЗМ обеспечивает изменение микротвердости цементита на 8-12% и аустенита на 18-36%, микротвердость перлита изменяется незначительно.

Модифицирование комплекснолегированных белых чугунов РЗМ приводит к уменьшению размеров упрочняющих нитридных и карбонитридных включений, и благодаря этому, однородности структуры (рис.2) и свойств износостойких материалов.

Проведенными исследованиями установлена перспективность промышленного применения комплексного легирования и азотирования для улучшения структуры и повышения свойств белых валковых чугунов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
2. Бела́й Г.Е., Матвеева М.О. Исследование и освоение процессов центробежного литья биметаллических заготовок// Процессы литья.- 1992.-№3.-С.72-76.

© Г.Е.Белай, Н.В.Дворникова, М.О.Матвеева, 2000г.

## ОБРАЗОВАНИЕ СКОПЛЕНИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЗЭ В ДОННОЙ ЧАСТИ СЛИТКА

Т. Титова<sup>а</sup>, А. Стовпченко<sup>б</sup>

а) Институт черной металлургии НАН Украины

б) Национальная Металлургическая Академия Украины

Многочисленными исследованиями, в том числе авторов [1,2], установлено наличие скоплений РЗЭ-содержащих включений в донном конусе кристаллов слитков спокойных сталей. Сосредоточение таких включений (характерное и для оксидов  $Al_2O_3$  в слитках стали раскисленной алюминием) связано с образованием и оседанием глобулярных дендритов. Механизм этого феномена является предметом обсуждения и многочисленных дискуссий. Большое число выдвинутых к настоящему времени гипотез только подтверждает незавершенность решения проблемы.

Природу РЗЭ-содержащих включений исследовали на металле из конуса осаждения, образованного глобулярными дендритами, сортовых слитков массой 4,3 т и 8,0 т и листовых слитков массой 20,0 т. Ввод ферроцерия осуществляли на разных этапах затвердевания. Отмечено измельчение глобулярных дендритов, обусловленное влиянием РЗЭ-содержащих включений. Показано, что во всех случаях включения являются двухфазными эвтектическими конгломератами сложной формы и расположены в междендритных участках (Рис. 1а). Каждая из образующих конгломерат фаз, в свою очередь, неоднородна и, при наблюдении под оптическим микроскопом, представляет собой участки, окрашенные в различные оттенки серого и оранжевого цветов. По данным микрорентгеноструктурного анализа включения состоят из соединений тройной системы РЗЭ-S-O с различным содержанием кислорода и серы (Рис. 1 б).

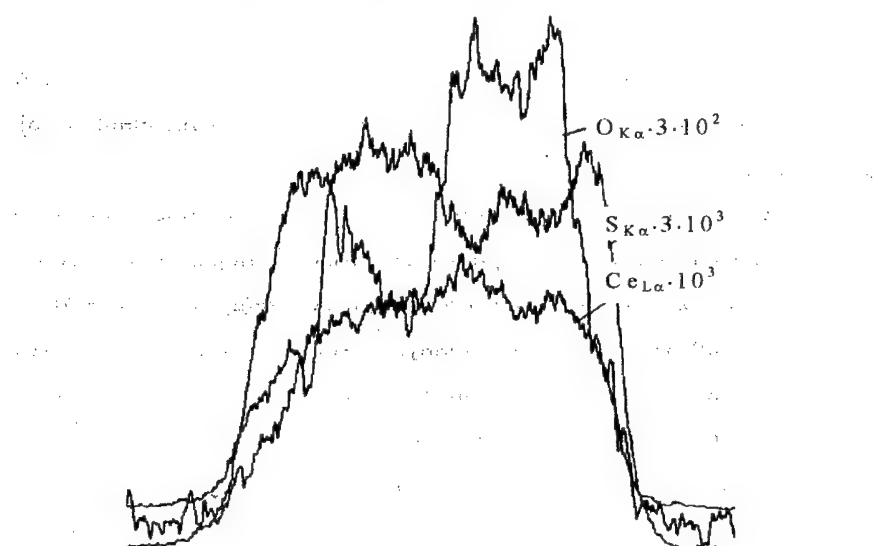
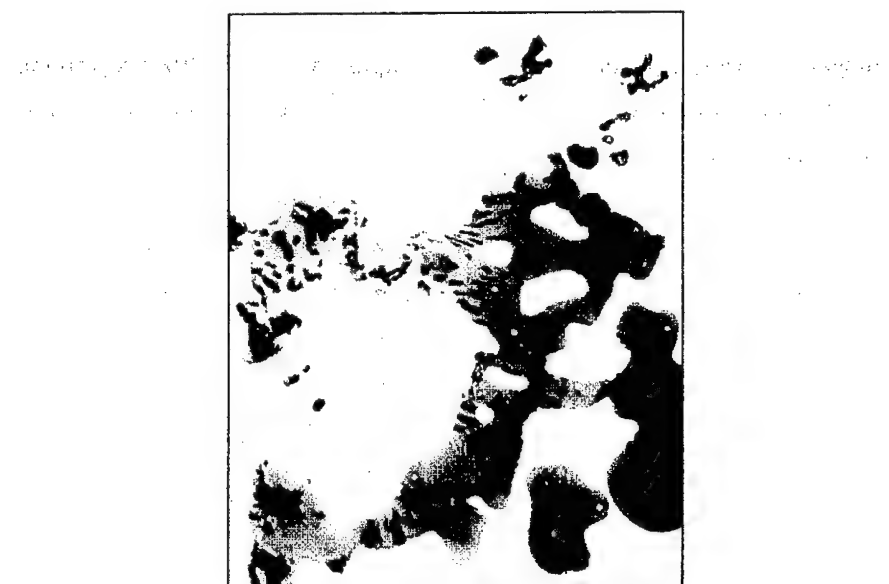


Рисунок 1. Микрофотография оксисульфидов РЗЭ ( 500х ) в донном конусе кристаллов (а) и диаграмма характеристического излучения (микрорентгеноструктурный анализ) (б).

Как правило, светло-серая (при высоком содержании РЗЭ - оранжевая) фаза является матрицей эвтектики и состоит из сульфида РЗЭ с небольшим содержанием кислорода, а темная разветвленная составляющая (встречающаяся и в виде избыточных выделений) является оксисульфидом РЗЭ. Полученные нами данные об эвтектической природе включений оксисульфидов РЗЭ и расположении их в междендритных промежутках не находят объяснения, исходя из известных представлений о сосредоточениях неметаллических включений в донном конусе кристаллов. В частности, дискуссионным является механизм доставки этих включений или составляющих их элементов к месту сосредоточения. В то же время, результаты проведенных исследований позволяют уточнить механизм образования скоплений таких включений [1-3], предложенный нами ранее.

Первичные РЗЭ, содержащие включения, образуются в результате взаимодействия с растворенными кислородом и серой и служат центрами зарождения глобулярных дендритов, вместе с которыми доставляются в донную часть слитка (за счет гравитационных сил и с потоками). В то же время, к моменту ввода РЗЭ в жидком расплаве присутствуют включения FeS, MnO, MnS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых РЗЭ замещают металлы. Наличие зоны вторичной циркуляции расплава и более высокая скорость затвердевания придонного объема дополнительно препятствует удалению включений.

Можно полагать, что формирование окончательного состава и формы РЗЭ-содержащих включений происходит по диффузионному механизму в высокотемпературном интервале

затвердевания и охлаждении твердого металла этой зоны. Так, при нагреве образцов стали, модифицированной РЗЭ, отобранных из конуса осаждения, уже до 1430 °С и медленном охлаждении до 1330°С с последующей закалкой, неметаллические включения изменяют состав и располагаются по границам зерен. При нагреве до более высоких температур (1465°С) или при более длительных выдержках появляются включения, содержащие марганец, диффундирующий из прилегающих участков матрицы.

Таким образом, предложенная схема позволяет объяснить как расположение скоплений РЗЭ-содержащих включений по отношению к элементам первичной дендритной структуры, так и механизм их формирования и доставки в донную зону слитка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малиночка Я.Н., Титова Т.М. Конус осаждения в слитках спокойной стали // Сталь.-№11.-1989.-С.26-31.
2. Изменения включений, содержащих РЗМ, при нагреве и прокатке стали/ Малиночка Я.Н., Просвирин К.С., Титова Т.М. и др./ Сталь.-№3.-1988.- С.81-86.
3. З.А. Stovpchenko, Т. Titova, Yu. Pavlenko Mechanizm of formation of nonmetal inclusion accumulation in bottom part of steel ingots//La Revue de Metallurgie.-1999.-Numéro hors serie.-p.137.

© Т. Титова, А. Стоепченко, 2000г.

## ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ОКСИДОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ РАСКИСЛЕНИИ ВАКУУМИРОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Л.А. Моисеева

Институт черной металлургии НАН Украины  
г.Днепропетровск, Украина

Освоение новых технологий производства стали, в частности, внепечной обработки, включающей вакуумирование, раскисление, микролегирование, модифицирование, позволило существенно уменьшить газонасыщенность и загрязненность неметаллическими включениями углеродистой колесной стали.

Повышенные требования потребителей к чистоте стали по включениям предполагают необходимость дальнейшего исследования природы многокомпонентных многофазных оксидных включений, образующихся в результате реакций компонентов-раскислителей с растворенным в металле кислородом. Сложные процессы образования включений анализируют, используя термодинамические расчеты и более конкретные металлографические исследования включений в затвердевшей стали. Совмещение этих различных подходов с использованием соответствующих диаграмм состояния позволяет более полно изучить природу включений в стали.

Для раскисления вакуумированной колесной стали используют Al, FeTi, порошковый SiCa, обеспечивая получение общего содержания Al в колесном металле на уровне 0,008%, Ti 0,012%, Ca 0,001% и O<sub>2</sub> 0,004%. При исследовании оксидных включений в вакуумированной стали, раскисленной по различным технологиям, оказалось, что в пределах одного образца и тем более в образцах различных плавов образуются сложные многофазные оксидные

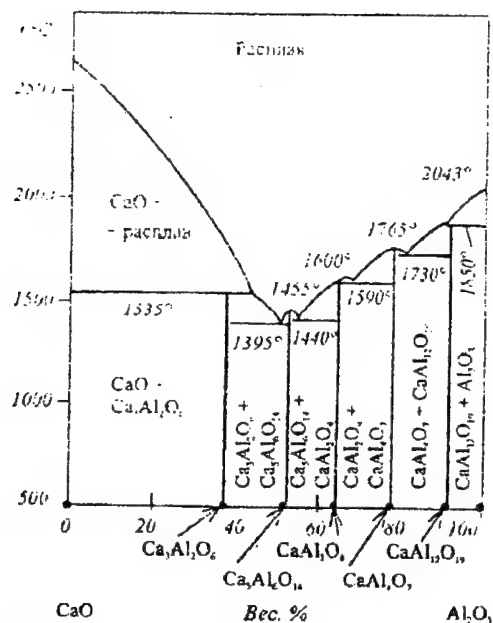
включения. Концентрация элементов-раскислителей во включениях определяли рентгеноспектральным методом. Сложные оксидные включения типа алюминатов кальций-титана содержали такие элементы как Al, Ca, Ti, концентрация которых от включения к включению изменялась в широких пределах, Al от 40 до 96%, Ca от 1 до 38%, Ti - от 1 до 31%, что, несомненно, связано с различным составом включений.

Природу многофазных и многокомпонентных алюминатов анализировали, привлекая двойную диаграмму равновесного состояния в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и тройную диаграмму состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  (рис.1).

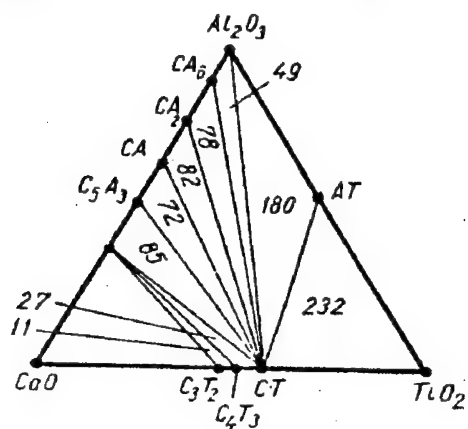
Проведенные расчеты показали, что при наличии во включениях высокого содержания Al - 80%, Ca - 10% и Ti - 5% по перитектической реакции образуются включения типа гексаалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  и самостоятельные оксиды титана  $\text{TiO}_2$ . Титан может также замещать алюминий в гексаалюминате, образуя включения типа  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ . Полученные расчетным путем типы включений хорошо согласуются с данными многокомпонентных диаграмм состояния (рис.1). В структуре такие включения выделяются в виде скопления мелких - от 1 до 10 мкм - многофазных оксидов.

При уменьшении содержания Al во включениях до 40%, повышении концентрации Ca до 20% и Ti 5% в соответствии с диаграммой состояния расчеты показали, что наряду с гексаалюминатом кальция образуется диалюминат кальция  $\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти два алюмината могут образовывать эвтектику типа  $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3 + \text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

В структуре эти изменения связаны с образованием наряду со скоплениями гексаалюминатов кальция глобулярных единичных диалюминатов кальция. Степень глобуляризации включений повышается с увеличением концентрации Ca в металле и,



- Диаграмма равновесного состояния в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .



Элементарные треугольники в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .

РИО. 1



соответственно, CaO во включениях. При соотношении Ca/Al мас, равном 0.5, практически все образующиеся алюминаты кальция в колесном металле имели глобулярную форму и, соответственно, низкую загрязненность стали оксидами.

Итак, опробование различных режимов комплексного раскисления колесной стали Al,Ca,Ti приводит к образованию ряда многофазных алюминатов кальция – это гексаалюминаты и диалюминаты кальция и их сложные сочетания. Титан при этом может формировать самостоятельные оксиды с различной валентностью титана, может соединяться с CaO, образуя ряд окислов системы CaO-TiO<sub>2</sub>, а также замещать часть алюминия в алюминатах в соответствии с диаграммой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>.

Как следует из диаграммы равновесия, дальнейшее повышение во включениях содержания Ca до 40% может привести к наиболее благоприятному раскислению стали и образованию самостоятельной легкоплавкой эвтектики со стехиометрической формулой типа Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>.

© Л.А. Моисеева, 2000г.

## О ВОЗМОЖНОМ СТРОЕНИИ ВНУТРЕННИХ ГРАНИЦ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

С.И. Губенко

Национальная Металлургическая Академия Украины  
г. Днепропетровск, Украина

К распространенным многофазным неметаллическим включениям в сталях относятся многочисленные эвтектики: сульфидные, оксисульфидные, оксидные, силикатные, нитридные, сульфосиликатные, оксисиликатные. В структуре таких включений вследствие совместной кристаллизации фаз наблюдается регулярность в их расположении, свойственная эвтектикам (рис.1), хотя возможны и конгломераты фаз. В эвтектических включениях наблюдается большое разнообразие внутренних межфазных границ.

Межфазная граница включение-включение представляет собой зону с определенной структурой, которая описывается своими параметрами: поверхностное натяжение  $\gamma_{B1-B2}$  и площадь поверхности  $F_{B1-B2}$ . Применение Гиббсовой термодинамики поверхностных явлений позволило показать, что любой параметр или свойство системы в фазах эвтектического включения имеет свое значение  $m_{B1}$  и  $m_{B2}$ , а на границе включение-включение существует его сгущение или поверхностный избыток  $M_{B1-B2}$ , отличающийся от значения этого параметра вдали от границы:

$$M_{B1-B2} = M - (V_{B1} + V_{B2}) m_{B2} + \xi (V_{B1} + V_{B2}) (m_{B2} - m_{B1}),$$

где  $M$  – значение некоторого экстенсивного параметра;  $V_{B1}$  и  $V_{B2}$  – объемы фаз включения;  $\xi$  – параметр, определяющий положение межфазной границы:

$$\xi = V_{B1} / (V_{B1} + V_{B2}).$$

Термодинамический метод исследования позволяет формально рассматривать границу включение-включение как двумерную фазу со своей зависимостью химических потенциалов от температуры, поверхностного натяжения и концентрации элементов.

Рассмотрены условия формирования границ включение-включение, позволяющие получить на этих границах определенные ориентировки. Структура внутренних границ определяется параметром несоответствия  $f$  сопрягающихся решеток:

$$f = (a_{B1} - a_{B2}) / a_{B1},$$

где  $a_{B1}$  и  $a_{B2}$  — параметры кристаллических решеток фаз включения.

При  $f < 0,1$  наблюдается малое несоответствие решеток фаз и структура границы включение-включение может отвечать периодичности известных граничных моделей типа РСУ, ПРН, РЗС. Расчет значений  $f$  проводили по параметрам решеток включений (табл. 1). Из множества рассчитанных вариантов фаз эвтектики 43% имеют  $f < 0,1$ . Поскольку для эвтектических структур характерно ориентационное соответствие фаз, вполне естественно, что существует множество вариантов получения малых значений  $f$  по межплоскостным расстояниям решеток фаз (табл. 2), причем не обязательно с участием плотноупакованных плоскостей.

Наличие несоответствия  $f$  решеток фаз эвтектик предполагает развитие на межфазных границах включение-включение компенсационных процессов, призванных согласовать несоответствие сопрягающихся решеток. Проанализированы способы компенсации на границах включение-включение: жесткая релаксация за счет упругой деформации решеток фаз эвтектики; образование межфазных дислокаций, двумерных дефектов упаковки или специальных двумерных дефектов типа большеугловых границ совпадающих узлов. Энергетические условия способствуют

возникновению межфазных дислокаций в структуре границ включение-включение с любым несоответствием  $f$ .

Таблица 1.

Значения несоответствия  $f$  решеток фаз эвтектического включения (по параметрам решеток)

$V_1 (a,b,c)$	$V_2 (a,b,c)$	$f$
MnS (a)	FeS (c)	-0,080
FeS (c)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	0,015
MnO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a)	-0,227
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	CaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	0,119
MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,146
MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2MgO SiO <sub>2</sub> (b)	-0,208
CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,036
FeO SiO <sub>2</sub> (a)	MnO SiO <sub>2</sub> (a)	0,0123
TiN	TiCN	-0,0183
FeO	FeO SiO <sub>2</sub> (a)	-0,102
FeS (c)	FeO SiO <sub>2</sub> (a)	0,183

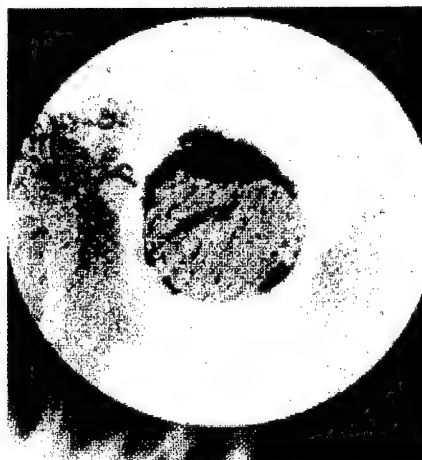
Таблица 2.

Значения несоответствия  $f$  решеток фаз эвтектического включения (по межплоскостным расстояниям)

$V_1 (d)$	$V_2 (d)$	$f$
FeS (110)	MnS (111)	-0,012
FeS (311)	MnS (311)	0,098
MnO (220)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( )	-0,0056
MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (311)	2MgO SiO <sub>2</sub> (112)	-0,0089
MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (311)	MgO (111)	0,0021
MnS (200)	MnO (111)	0,0171
MnO (111)	FeS (201)	0,019
TiN (111)	TiCN (111)	-0,027



а



б

Рис.1 Включения силикатной (а) и оксидной (б) эвтектики; х500

© С.И. Губенко, 2000г.

## СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛА ТИКАД

*В.И. Мазур, С.В. Капустникова, И.Е. Казиминова*

Национальная Металлургическая Академия Украины

г.Днепропетровск, Украина

Имеются многочисленные данные по изучению вязкости разрушения пластичных жаропрочных материалов, однако конкретных указаний об изменении механизмов разрушения в диапазоне рабочих температур крайне мало и тем более такие исследования не проводились на металлокерамическом материале семейства ТИКАД.

Целью настоящей работы является исследование микроскопических особенностей разрушения сплавов семейства ТИКАД в условиях высокотемпературных испытаний на изгиб и влияние этих особенностей на пластичность и вязкость разрушения.

Проведены панорамные фрактографические исследования изломов всей поверхности образцов доэвтектического и эвтектического составов. Объектами исследований служили литые образцы, испытанные при однократном статическом нагружении их трехточечным изгибом на установке для высокотемпературных испытаний. Температуру испытаний изменяли в пределах от комнатной до 1000 °С.

На основании этих исследований можно представить следующую схему разрушения экспериментальных сплавов.

После испытаний при комнатной температуре все исследуемые образцы разрушились хрупко. В сплавах эвтектического типа преобладающим механизмом разрушения является скол. Наряду с фасетками скола наблюдаются участки террасовидного излома и хрупкого межзеренного разрушения. В доэвтектических сплавах преобладающим является механизм хрупкого межзеренного разрушения, что связано с особенностями

микростроения этих сплавов, а именно: разрушение идет по эвтектическим колониям силицида титана, окаймляющим бывшие  $\beta$ -зерна.

С повышением температуры испытания до  $600^{\circ}\text{C}$  топография поверхности изменяется: на поверхности разрушения появляются элементы вязкого излома. В эвтектических сплавах - это микропустоты размером от 0,0003 до 0,01 мм; окончательное разрушения участков с микропустотами происходит вытягиванием перемычек между ними, т.е. вязко. В доэвтектических сплавах о появлении вязкой составляющей разрушения свидетельствует наблюдаемый на отдельных участках излома ямочный рельеф. Однако, несмотря на появление вязких элементов излома, основным механизмом разрушения в сплавах обоих составов по-прежнему является скол; наблюдаются так же другие элементы хрупкого излома: острые грани силицидов, фасетки скола, гребни отрыва.

После испытаний при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  образцы разрушились не полностью, что свидетельствует о возрастании пластичности материала. В большей степени разрушился образец сплава эвтектического состава: первичная трещина распространяется в глубь этого образца на 4 мм, а в образце сплава доэвтектического состава на 2,5 мм. Основная трещина растет путем разрушения перемычек между отдельными вторичными микротрещинами. Структура, которую удалось наблюдать в глубине первичной трещины, состоит из фасеток скола, соответствующих хрупкому разрушению, и неразвившихся глубоких микротрещин с высокими вертикальными стенками, которые являются вязкой составляющей разрушения. На поверхности образцов в зоне торможения магистральной трещины наблюдаются полосы скольжения, как следствие пластической деформации. Полосами скольжения кристаллы разделяются на отдельные части - пачки скольжения. Эти части не только сдвигаются относительно друг

друга, образуя ступеньки сдвига, но по мере развития деформации поворачиваются относительно действующей силы, изгибаются и вытягиваются. Одновременно с таким поворотом, изгибом и вытяжкой пачек скольжения происходит поворот и изгиб отдельных зерен, приводящие в конечном счете к вытяжке вдоль направления течения по мере развития деформации. Для сплавов обоих типов характерен смешанный хрупко-вязкий механизм разрушения. Роль механизма образования и слияния микропор возрастает, что однако не обеспечивает достаточной пластичности материала при этой температуре. Это связано с наличием в сплаве структурных элементов, хрупко-вязкий переход в которых ожидается при более высоких температурах и их преждевременное хрупкое разрушение вызывает общее разрушение материала. Структура излома свидетельствует о вязком разрушении матрицы в основном по механизму образования и слияния микропустот и хрупком разрушении сколом силицидной фазы.

В интервале температур 800...1000<sup>0</sup>С (для доэвтектических сплавов) и 900...1000<sup>0</sup>С (для эвтектических сплавов) резко возрастает пластичность материала ТИКАД, о чем свидетельствует наблюдаемое значительное пластическое деформирование (прогиб образца доэвтектического сплава, например, составляет  $\approx 90^0$ ). Обнаруженные в месте изгиба образцов немногочисленные разрывы с округлыми краями, мелкие поры и микротрещины не получают развития и тормозятся в приповерхностных слоях. Резкое возрастание пластичности сплавов в интервале температур 800...1000<sup>0</sup>С может быть обусловлено тем, что наряду с вязким разрушением матрицы происходит переход от хрупкого к вязкому разрушению и силицидов титана.

© В.И. Мазур, С.В Капустникова., И.Е.Казимирова, 2000г.



НОВЫЕ СПЛАВЫ  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

NEW EUTECTIC TYPE ALLOYS

## PRODUCTION OF GAS-SOLID STRUCTURES IN ALUMINIUM AND NICKEL GAS-EUTECTIC ALLOYS

J.M. Apprill\*\*, W. Hammetter\*, M.C. Maguire\*\*\*, M.E. Miszkiel\*,  
V.I. Shapovalov\*

\*Sandia National Laboratories, \*\*Univ. of Arizona, \*\*\*KomTek, USA

### Abstract

Experimental data on directional and bulk solidification of hydrogen-charged samples of aluminum alloy A356 and nickel alloy Inconel 718 are discussed. The solidification structure of porous zone is shown to be dependent on many process variables. Of these, hydrogen content in the melt prior to solidification, and furnace atmosphere pressure during solidification play the decisive role. Also important are the furnace atmosphere composition, the solidification velocity and the temperature distribution in the liquid metal inside the mold.

### Introduction

It has been known that gas-eutectic equilibrium may occur in metal-hydrogen systems of sufficient purity in the vicinity of melting temperatures [1]. This happens mainly in systems where no formation of metal hydrides takes place at high temperatures, like Fe-H, Cu-H, Ni-H, Al-H, Mg-H etc. When the metal is charged with hydrogen to a level near the gas-eutectic concentration, its solidification involves decomposition of the liquid to a solid and a gaseous phase. A variety of gas-solid structures may develop in the reaction [2]. Around this reaction termed *gas-eutectic* one, a process for synthesis of special-property materials was developed which was named *Gasar process* [3]. Of particular interest is what is called *gasarite*, a structure featuring an ordered porous region [2].

Materials so structured, or Gasars display mechanical properties superior to porous materials produced by other ways. While gasarite is more or less readily obtained in binary metal-hydrogen systems, it may only form under special conditions, if at all, in ternary or more complex alloys where no explicit gas-eutectic equilibrium may be attained.

Yet making Gasars of complex high-strength alloys far outperforming unalloyed metals in mechanical properties is of great interest for commercial considerations. So far, no consistent experimentation in this area was performed, the major reason being the notorious difficulties of work with hydrogen at high temperatures.

In this context, a goal was set to study solidification structure formation in a widely used aluminum alloy A356 and an important nickel alloy Inconel 718 on charging with hydrogen. The basic data on thermodynamics of hydrogen interactions with these alloys were obtained previously [4]. Alloy A356 is especially popular in aerospace applications; hence the desire to reduce its density by 40-50 % without appreciably compromising its tensile properties. That this may be achieved was demonstrated by previous work on copper and magnesium Gasars [5]. Alloy 718 is known to combine very high mechanical properties with outstanding resistance to corrosion, particularly at high temperatures. However, its high density ( $8.22 \text{ g/cm}^3$ ) severely restricts its applications in aerospace vehicles, so reducing the density of this alloy is even more urgent.

## Experiments and Results

Commercial alloy samples were used in the experimentation. The composition of the alloy A356 cast bars was 5.86 % Mg, 0.13 % Ti, 0.2 % Fe, aluminum the balance. The alloy 718 was supplied in 12 mm rolled bars of chemical composition: 5.2 % Nb, 3.1 % Mo, 0.9 % Ti, 0.5 % Al,

nickel the balance. Hydrogen and helium of commercial purity from standard cylinders were used as components of controlled atmospheres. No special purification was carried out. A mechanical vane pump was used at the roughing stage to provide a vacuum of 10 to 50  $\mu$ torr. All experimentation was performed on a unit described earlier [4] that belongs to Liquid Metal Processing Laboratory of Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico. The partial pressures of hydrogen and argon were varied from 0.01 to 2.0 MPa. The temperature was measured by a W-Re thermocouple. In experiments with A356 it was protected by an alumina sheath and introduced into the melt. With Alloy 718, it was placed within the stopper rod at 50 mm off the crucible bottom and backed up by a pyrometer. The melting process was monitored by an outside videocamera while the mold was supervised with an internal videocamera. A sample of liquid alloy weighed 2 to 5 kg for A356 and 4 to 9 kg for 718. A casting was subjected to density measurement by hydrostatic weighing, then cut across its structural zones to determine the local void fractions and pore morphology characteristics. In some cases, microstructural characterization and chemical analyses were performed.

Two solidification modes were investigated, namely directional solidification and bulk solidification.

The directional solidification route was as follows:

- heating and melting the charge in a controlled atmosphere,
- 10 min holding the melt at constant temperature and partial pressures of the gases,
- tapping the melt into a cylindrical mold 165-250 mm in diameter having a copper base and ceramic walls, and
- solidification under controlled—varied or constant—pressure.

The velocity of directional solidification was varied by changing the thickness of ceramic dressing of the copper base, the water flow velocity in the copper chill, and the tapping temperature.

The bulk solidification involved the following steps:

- heating and melting the charge in a controlled atmosphere,
- 10 min holding the melt under constant conditions,
- cooling the alloy down to or slightly below its liquidus temperature,
- tapping the melt into a ceramic mold minimizing heat losses, and
- varying gas pressure above the melt at a preset rate during solidification.

The major process variables in this series of runs were the pressure variation rate in solidification, the solidification velocity, the tapping temperature, and the rate of melt cool-down to liquidus.

### Alloy A356

The directional solidification of A356 results in a macrostructure featuring two zones, Fig. 1. Compact spheroidal pores having relatively small diameters, 0.1 to 2.0 mm, occur in the bottom zone that adjoins the copper base. Their diameter increases by a factor of 2 to 3 from bottom to top. The pores show a uniform, although not ideal distribution through the zone. At the casting top there is a zone of large gas holes whose shape is replicated at the casting surface.

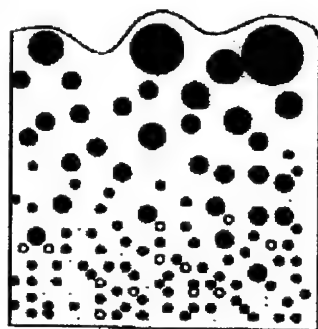


Figure 1. Schematic of directionally solidified A356 Gasar macrostructure.

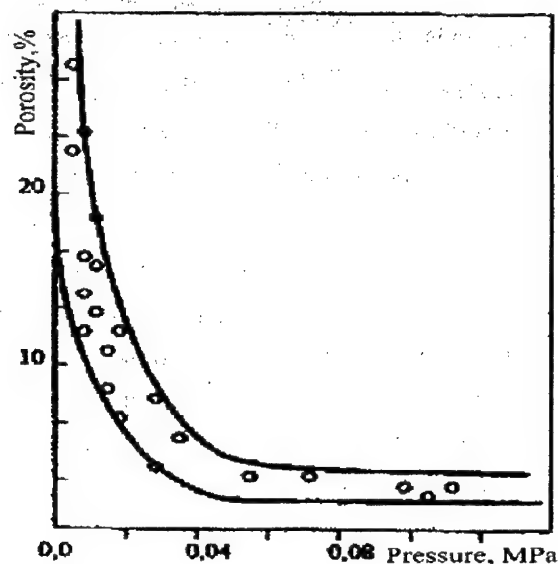


Figure 2. Influence of solidification pressure on void fraction of directionally solidified A356 Gasar ingots. Hydrogen charging pressure 0.5 MPa, charging and teeming temperature 900 °C.

The void fraction values averaged across the casting and within the ordered zone are mainly dependent on the hydrogen pressure, the holding temperature, and the gas pressure in solidification. All other process variables exert much less control. The solidification pressure has an especially marked effect, Fig. 2. Yet the influence of pressure is not uniform over its entire range. Above 0.04 MPa, its effects are hardly observable. Conversely, even minute pressure variations within the range from 0.005 to 0.01 MPa lead to dramatic changes in the void fraction. This is a cause of the broad scatter in the lower pressure range. Fig. 2 shows an abrupt rise in Gasar void fraction as the pressure is lowered below

0.02 MPa. However, the void fraction even in successful directional solidification runs did not rise above 30 %.

The bulk solidification normally resulted in spheroidal pore shape, although compact pores of complex shape also formed, Fig. 3, left. The distribution of pores across the casting was much more intricate than in directionally solidified ingots and was dependent on the temperature distribution in the melt at the instance of pressure change. This factor was found to be highly important because it determined conditions of hydrogen bubble nucleation and growth. When some region was too cold, the solidification lead the bubble growth, making the region low-porous. When the local temperature was too high, the bubbles grew more rapidly than did the solid, became large and floated up to the melt surface. As a result, a low-porosity material formed in place of the overheated melt region as well. Therefore, various macrostructures could develop when no special measures were taken to equalize the melt temperature throughout the casting, Fig. 3.

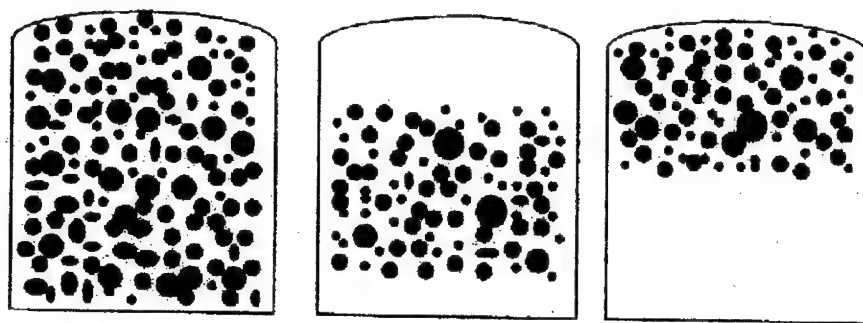


Figure 3. General macrostructural types of bulk-solidified A356 Gasar ingots. Left: uniform temperature distribution in the melt. Rest: nonuniform temperature distribution.

The overall and local void fractions alike were greater in bulk solidified materials than in directionally solidified ones. The major factors

affecting void fraction were the pressure difference between the holding and the solidification step, the melt tapping temperature, and the rate of melt cool-down to liquidus temperature.

The overall and local void fractions alike were greater in bulk solidified materials than in directionally solidified ones. The major factors affecting void fraction were the pressure difference between the holding and the solidification step, the melt tapping temperature, and the rate of melt cool-down to liquidus temperature.

Worthy of special mention are pore dimensions and shape. The average pore size ranged from 0.5 to 10 mm, depending on the terminal pressure and the starting temperature of pressure decline in solidification. Titanium additions also played a part, for they enhanced hydrogen solubility in the melt and facilitated gas bubble nucleation. The latter effect is associated with formation of fine particles of refractory intermetallic  $\text{TiAl}_3$ . These have a very low surface energy and act as bubble nucleation sites when the pressure is reduced. Microstructural characterization revealed that the  $\text{TiAl}_3$  crystals have a plate-like shape and predominantly are found at hydrogen bubble surface. The hydrogen bubbles adhere to the aluminide particles rather strongly, so that the thermodynamic impetus for and the rate of bubble coalescence are markedly reduced. Also hindered is mechanical removal of bubbles from the solidifying melt via upward floating. As a result, the final void fraction is further increased. The maximum void fraction achieved by bulk solidification was 78 %, the pores having a complex compact shape and an average size of 4 to 8 mm.

### **Inconel 718**

The directional solidification of hydrogen-charged Alloy 718 results in a macrostructure generally featuring four zones. Similarly



oriented pores normal to the copper bottom make a honeycomb structure in the casting bottom section that contacts the water-cooled chill, Fig. 4. A relatively shallow zone of coarse pores, sometimes coalesced to form disk-shaped cavities, is found above the bottom zone. This type results from coalescence of neighboring pores as these grow in the honeycomb zone, so the region in question may be termed the coalescence zone. Above this one, a zone of more or less compact pores having complex dendrite-like shape is revealed. Further, the top portion of casting is where large subsurface bubbles (pores) concentrate. The overall void fraction of the honeycomb and the coalescence zone was about the same and ranged from 5 to 67 %, depending on the Gasar process variables. The void fraction was primarily affected by the hydrogen charging pressure and the argon pressure in solidification.

The absolute and relative dimensions of the zones also are dependent on conditions of melting and solidification. It is possible to produce castings having only one of the above zones or any combination of two or three of them. To do this, however, the mold shape and material and the sample weight sometimes have to be changed. For example, the copper base was in some cases replaced by non-cooled slabs of graphite, ceramics or steel 25 mm thick.

Furthermore, «twin-plate» casting was performed using a couple of similar or dissimilar plates spaced 1 to 25 mm apart. Following are the most important findings of those runs. The cooling plate material affects Gasar structure and void fraction fairly strongly. It is always possible, however, to select the pressures of hydrogen and argon and the tapping temperature so that a desired structure and void fraction (up to 65 %) will be achieved in cast sheets up to 25 mm thick.

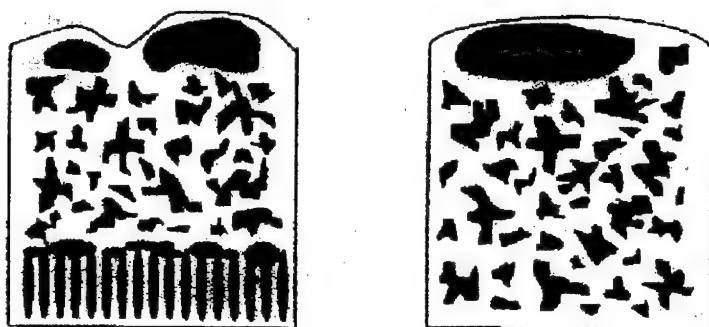


Figure 4. Schematics of Alloy 718 Gasar ingot macrostructure produced by directional (left) and bulk solidification (right).

In-situ production of sandwich constructions in Inconel 718 is thus feasible. Such Gasar sheets 1 to 2 mm thick with an overall void fraction of e.g. 45 % may consist of a porous core and two nonporous skins.

The bulk solidification resulted in formation of only two structural zones, Fig. 6. The major part of the casting was occupied by a region of fairly coarse dendrite-like pores. Practically no honeycomb zone was found. The overall void fraction turned out to be just a fraction higher than in directional solidification. Although somewhat surprising, this finding lends itself to explanation. First, the surface energy of nickel is much greater than that of aluminum, so the hydrogen bubbles are much more apt to coalesce in Alloy 718 than they are in aluminum. In this connection it should be remembered that the velocity of bubble emersion increases with the bubble size. Second, the buoyancy force acting on a hydrogen bubble of a given size in the nickel alloy is three times that in the aluminum base alloy. The bubbles therefore tend to rise much more rapidly and the hydrogen to escape the melt and/or the mushy zone more quickly before the solidification is completed in the nickel alloy.

It should be noted that structure formation in bulk solidification is not completely understood. More in-depth studies are probably needed into the effects of such factors as the temperature at which reducing the

pressure is started, the rate of pressure reduction, and the rate of temperature reduction down to the liquidus. These issues, however, have fallen outside the scope of the present study.

### Conclusions

With the alloy A356, Gasars may be produced by directional and bulk solidification alike. In both cases, however, the attempts to obtain a honeycomb structure have not met with success.

With no special additions, aluminum alloy Gasars can only be made by solidification under pressures below 0,1MPa.

Additions reducing the energy at hydrogen-solid metal interface facilitate nucleation and individual growth of gas bubbles. This enhances the void fraction, makes the results more consistent, and enables Gasar synthesis via solidification at and above 1 atm pressure.

With Alloy 718, honeycomb type structures with void fractions up to 65 % may be obtained in layers up to 25 mm thick by directional solidification. No honeycomb morphology is observed in bulk solidification which results in a peculiar dendrite-like shape of pores.

### REFERENCES

1. V.I.Shapovalov, Effects of Hydrogen on Structure and Properties of Fe-C Alloys, Metallurgia Publishing Hous, Moscow, 1982.
2. V.I.Shapovalov, Formation of Ordered Gas-Solid Structures Via Solidification in Metals-Hydrogen Systems, MRS Symposium Proceedings V. 521, Porous and Cellular Materials for Structural Applications. Symp. Held April 13-15, 1998, San Francisco, California, U.S.A. Editors: D.Schwartz, D.Shih, A.Evans, H.Wadey, 1998, p.p.281-290.
3. V.I.Shapovalov, Method for Manufacturing Porous Articles, U.S.Patent No.5181549, Jan.1993.
4. M.D.Baldwin, M.C.Maguire, F.J.Zanner Anisotropic Porous Metals Production by Melt Processing., Proceedings of the 1997 International Symposium on liquid metal processing and casting, Santa fe, New Mexico, February 16-19, 1997. Editors: A.Mitchell and P.Auburtin.1997, p.p.417-425.
5. A.E.Simon and L.J.Gibson, Acta Mater. Vol. 44, No.4, p.1437-1449, 1996.

© J.M. Apprill, W. Hammetter, M.C. Maguire, M.E. Miskiel, V.I. Shapovalov, 2000.

## NEW TITANIUM BASED METAL-CERAMIC MATERIALS

*V. Mazur, S. Kapustnikova*

National Metallurgical Academy of Ukraine

Dnipropetrovsk, Ukraine

One of the most critical problems in the production of state-of-the-art engines is related to the improvement of the efficiency of machines and units. The problem can be solved both by the implementation of engine power augmentation techniques and by reducing heat losses in the cooling system. In this case the heat density in the parts of the piston - cylinder group of internal combustion engines is increased to such a degree that the load-carrying capacity of conventional structural materials has turned out to be exhausted.

This has stimulated numerous attempts to solve the problem of improving reliability and durability of augmented engines both by means of purely design-oriented solutions (implementation of local cooling, local strengthening), and by applying of reinforcing inserts made of wear-resistant materials, such as austenitic cast iron of the Ni-resist type. Such solutions make the article design and the production process more sophisticated, and increase their cost.

The experience gained in designing engines of a new generation with an operating cycle approximating an adiabatic one, in which the heat losses are drastically decreased, has shown that such engines can be manufactured only if principally new structural materials are to be employed.

To make sure that these materials could provide for the previously not attainable temperature-power parameters of the unit's operation, they should feature the following set of properties: high-temperature strength, resistance to high-temperature gas corrosion, and cracking resistance, low density, low thermal conductivity and thermal

expansion coefficients. Two classes of materials meet these requirements most efficiently: structural ceramics and metal-ceramic alloys.

In the world practice of engine manufacturing known are developments of the new generation of engines in which ceramics are used based on oxides, carbides, nitrides and more complex compositions /1-3/. However, the level of mechanical properties of those materials, in particular, their cracking resistance, is inadequate. This limitation, as well as the high cost of the articles made of the latest ceramic materials, hampers their wide use.

Among other things it is known that under the conditions of abrupt temperature changes, metal-ceramic materials feature a higher resistance to thermal shocks /4/, and which is of primary importance, a higher resistance to dynamic loads as compared to ceramics. However, the majority of the metal-ceramic materials used for manufacturing of engine parts, have a high thermal conductivity and fail to provide adequate thermal insulation of the combustion chamber.

Metal-ceramic materials are mainly produced by means of powder metallurgy technology using rather sophisticated, expensive and, quite often, explosion hazardous equipment which requires special premises. The production technology features two critical parameters: milling fineness of the metallic and ceramic ingredients, and quality of their mixing. In the latter case close packing has to be provided so that each particle of the ceramic component has to be surrounded by a certain number of metallic particles, and vice versa. In such case the technological compatibility of the ingredients should be taken into consideration, i.e. their ability to dissolve the atoms of the other component in the solid and liquid states, the probability of contact fusion.

All that makes the technological process more complex, and increases the cost of the ultimate product.

In view of this, the metal-ceramic structural materials of the eutectic class are more advanced and technologically friendly. They are manufactured using existent casting and foundry equipment, do not require sophisticated and costly installations for milling and blending of the ingredients. Dispersity of the phase components and their close packing in the space are provided by the parameters of the melt solidification process: linear crystallization rate, temperature gradient concentration of technological and natural impurities.

The advantages of eutectic composite materials have been implemented during the development of the compositions and technology of a family of titanium-based metal-ceramic materials /5,6/ generally identified as TICAD.

Table 1 shows the physic-mechanical properties of TICAD materials in comparison to some most widely used ceramics. The table demonstrates that alloys of the TICAD family comprise a new class of structural materials which effectively combine the most valuable properties both of metallic and ceramic materials /7,8/:

- low density, thermal conductivity, thermal expansion comparable with relevant values for structural ceramics;
- high strength characteristics at 700-830<sup>0</sup> C service temperatures;
- high stability to crack development, substantially higher than that for ceramics;
- high specific strength within a wide temperature range, comparable with similar values for commercial titanium alloys.

The combination of such properties which would be estimated as mutually incompatible for conventional materials, has become feasible due to the implementation of the eutectic mechanism of strengthening which was not realized earlier in conventional titanium alloys.

Table 1

Property (at 20°C)	TiCAD (Cast)	Ti-6Al-4V	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Maximum Use Temperature (°C)	800	500	1400
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4,58-4,63	4,40	2,40-3,40
Thermal Conductivity(W/m K)	5,9-7,0	7,0	15-20
Coefficient of Thermal Expansion (10 <sup>-6</sup> /°C) 20-800 °C	8,5-10,0	10,0	3-5
Hardness (Rc)	40-48	36-40	-
Young's Modulus (Gpa)	141-146	110-120	250-320
Ultimate Tensile Strength (MPa)	650-950	900-1000	150-450
Elongation (%)	0,3-0,5	5-10	0
Compressive Yield Strength (Mpa)	1650	1000-1250	-
Compressive Relative Deformation (%)	5	4-6	-
Fracture Toughness (MPa/m <sup>1/2</sup> )	17-21	60-70	6-10

Both structural components, i.e. the alloyed titanium matrix and the lamellar or rod-like particles of the reinforcing phase are simultaneously crystallized in the melt being cooled down, forming a natural composite. Depending on the concentration of the alloy components we are able not only to obtain a large (up to 50%) volume fraction of the basic Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> reinforcing phase, but also crystals of other intermetallic phases which additionally strengthen the alloy (Fig.1).

Thus, depending on the alloying complex and on the production process parameters, the materials of the TICAD family can be subdivided into three groups:

- heat temperature resistant (HT)
- oxidation resistant (OR)
- fracture toughness resistant (HFT)

An analysis of the results of property tests and structure studies has shown that the TICAD family alloys meet a wide range of requirements set to the state-of-the art structural materials, thus allowing to consider them as perspective materials for thermally-stressed ICE parts.

Bench trials of diesel engines with the piston-cylinder group parts made

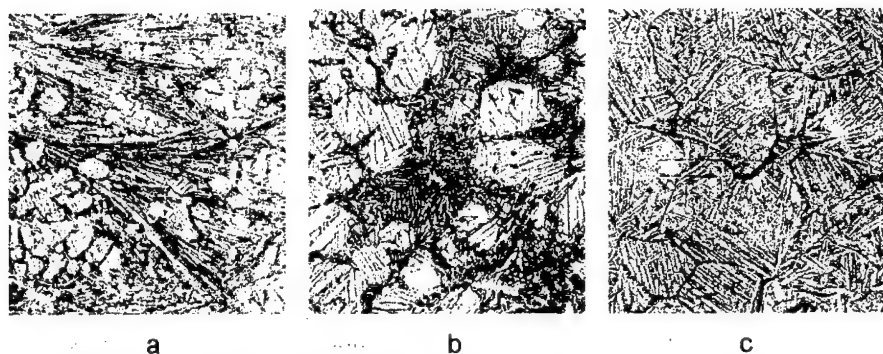


Fig. 1. Characteristic microstructures of the TICAD family alloys:  
a - HT, b - OR, c - HFT, everywhere - x 200.

of the new materials have demonstrated their high reliability, durability in the high temperature and corrosive environment of the combustion chamber. The running time during the tests of one of the experimental engines according to an accelerated procedure at the PA Vladimir Tractor Plant was equivalent to 10000 motor-hours. This allows to offer the new TICAD metal-ceramic materials for manufacturing of the



following parts: piston body, piston head, cylinder head bottom, gas turbine wheel, turbo-supercharger inlet, atomizer, connecting rod.

#### REFERENCES

1. Kamigaito O., Masaki H. Ceramic engines, their importance and perspectives. *Kagaku to Koke*, 1982, p.559-561 (Jap.)
2. Evans A.T., Langston T.K. Structural ceramics. Moscow Metallurgiya Publishers, 1980, 256 p. (Rus.)
3. Parker D.A. and Griffiths W.J. Ceramic Applications in Reciprocating Engines: Preliminary Results from the CARE and Other Programmes, 1990, Paper № 30.
4. Pisarenko G.S., Troshchenko V.T., Timoshenko V.G. e.a. Strength of metal-ceramic materials and alloys under normal and high temperatures. Kiev, 275 p.
5. Mazur V.I., Kapustnikova S.V. e.a. Utilization of mathematical statistics methods for the selection of titanium-based alloying compositions. *Dvigatelistroyeniye*, 1987, p.34-38. (Rus.)
6. Mazur V.I., Kapustnikova S.V. e.a. Influence of chemical composition on the microstructure, phase composition and mechanical properties of titanium alloys for thermally stressed parts of internal combustion engines. *Dvigatelistroyeniye*, 1989, № 2, p.32-33. (Rus.)
7. Nosova G.I. Phase transformations in titanium alloys. Moscow. Metallurgiya Publishers, 1968, 181p. (Rus.)
8. Golub S.Ya., Firstov S.A. e.a. Phase formation in titanium alloys during their quenching from the liquid state. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 1992, № 6, p.94-102 (Rus.)

© V.Mazur, S.Kapustnikova, 2000.

**ЛИТЕЙНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ  $\alpha$ -Al + Mg<sub>2</sub>Si  
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

*О.М. Барабаш<sup>а</sup>, Н.П. Коржова<sup>б</sup>, Т.Н. Легкая<sup>а</sup>, О.В. Сульженко<sup>а</sup>*

а) Институт металлофизики НАНУ

г. Киев, Украина

б) Институт проблем материаловедения НАНУ

г. Киев, Украина

Перспективными для разработки высокотемпературных сплавов являются сплавы тройных систем, в которых имеются квазибинарные сечения между металлом и тугоплавкой и термодинамически устойчивой интерметаллидной фазой [1]. К таким принадлежит тройная система Al-Mg-Si, эвтектические  $\alpha$ -Al + Mg<sub>2</sub>Si сплавы которой, расположенные на квазибинарном сечении, имеют высокую температуру плавления, большую объемную долю упрочняющей фазы и хорошие литейные свойства.

Результаты термодинамического анализа [2,3] и выполненное экспериментальное исследование диаграммы плавкости этой системы [4] показали, что конода трехфазного эвтектического равновесия  $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$  с максимальной температурой (597<sup>0</sup>С) и нулевым интервалом плавления эвтектики смещена относительно стехиометрического сечения в область сплавов, обогащенных магнием. Построение концентрационной зависимости температуры и интервала плавления эвтектического превращения позволило определить границы области двухфазных при кристаллизации эвтектических сплавов и составы сплавов, оптимальных с точки зрения их высокотемпературного использования.

К недостаткам эвтектических сплавов этого класса относится их относительно низкая прочность и пластичность. Для повышения

уровня механических свойств сплавов изучена возможность дополнительного упрочнения матрицы дисперсными частицами, не взаимодействующими с эвтектическим волокном.

Известно [5], что легирование сплавов алюминия Sc и Zr приводит к повышению уровня механических свойств за счет образования дисперсных когерентных матрице частиц  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ . Высокая температура старения для выделения этих частиц и малая скорость их коагуляции обеспечивает термическую стабильность структуры. Для сплавов эвтектического состава нами определено оптимальное содержание и соотношение этих элементов, которое не приводит к изменению фазового состава, практически не снижает температуру плавления и значительно упрочняет сплав. Подобные исследования проведены для других элементов, таких как Cr, Ti, Mn, Cu и др., легирование которыми позволяет реализовать, наряду с композиционным, твердорастворный и дисперсионный механизмы упрочнения. Выбраны и оптимизированы режимы термической обработки комплексно-легированных эвтектических сплавов.

Проведенный металлографический анализ показал, что эвтектика  $\alpha-Al+Mg_2Si$  относится к ограниченно-неограниченному классу, кристаллизация которой начинается с появления и роста зародышей интерметаллидной фазы  $Mg_2Si$  с последующим развитием эвтектических колоний. Совместное введение скандия и циркония в базовый сплав приводит к изменению морфологии первичных дендритов металлической фазы и измельчает эвтектическую структуру.

Структура и фазовый состав эвтектических сплавов обеспечивают высокие значения показателей износа, особенно при повышенных температурах в условиях динамического нагружения, а также хорошие коррозионные и электрохимические характеристики.

Механические испытания комплексно-легированных сплавов эвтектического состава в температурном интервале 20-400<sup>0</sup>С показали высокий уровень прочностных свойств, причем их преимущество перед другими литейными сплавами алюминия возрастает с увеличением времени выдержки и температуры испытания; в интервале температур 250-400<sup>0</sup>С прочность эвтектических сплавов достигает рекордных значений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гриднев В.Н., Барабаш О.М., Легкая Т.Н. Термодинамический анализ моновариантного эвтектического превращения  $L \rightleftharpoons \gamma + NbC$  в тройной системе Ni-Nb-C // *Металлофизика*. - 1987. - 9, №5. - С.13-19.
2. Feufel H., Dydeck T., Lukas H.L., Sommer F. Investigation of the Al-Mg-Si system by experiment and thermodynamic calculations // *Journal of Alloys and Compounds*. - 1997. - 247. - P. 31-42.
3. Барабаш О.М., Легкая Т.Н., Сульженко О.В., Коржова Н.П. Термодинамический анализ закономерностей строения диаграммы плавкости системы Al-Mg-Si // *Металлофизика и новейшие технологии*. - 1999. - Т.21, №5. - С. 24-28.
4. Barabash O.M., Milman Yu.V., Voskoboinic I.V., Korzhova N.P., Legkaya T.N. Influence of volume part of  $Mg_2Si$  on the structure and properties of a natural two phase Al+ $Mg_2Si$  composite // *Badan materialowych IPPT PAN*. - Warsaw:IPPT PAN, 1999. - P.309-312.
5. Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. Алюминиевые сплавы, легированные скандием // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 1992. - №1. - С.24-28.

© О.М. Барабаш, Н.П. Коржова, Т.Н. Легкая, О.В. Сульженко, 2000г.

## APPLICATION OF THE NEW EUTECTIC ALLOYS FOR WELDING AND BRAZING OF THE HEAT-PROOF MATERIALS

*V.V. Kvasniitskyy, V.F. Kvasniitskyy, A.N. Vorobjev*

Ukrainian State Maritime Technical University

Nikolaev, Ukraine

### 1. Introduction.

The major heat-proof materials in modern transport engineering industry are: nickel-base age hardenable alloys, age-hardened composite and non-metallic materials. When making the integral joints of these materials a whole number of problems arises.

The heat-proof age-hardenable nickel alloys, when using fusion welding, show a significant tendency to a weld-area cracking both during the welding process and during heat treatment. For the treatment of the cracking it can be used the Eutectic Ni-Ni<sub>2</sub>B, as welding wire with B. At present, Ni-Cr-B-Si alloy is generally used for brazing super alloys, but some disadvantages appear in use. For example, B is easy to form block brittle primary borides due to low solubility in super alloys.

It is known that brazing is made without melting of base metal at the expense of brazing alloys in which some elements named depressants, are introduced to fall the temperature. B, Si, Pd, Mn and others are used as depressants for nickel-base super alloys. Last time Zr and Hf are used. But they don't decrease the complex of alloys abilities. For increasing of lasting strength of alloys 2% (mass) of Hf is introduced into the modern super alloys.

Creation of brazing alloys with Hf is complicated by the absence of the phase diagrammes of Ni-Hf alloyed by elements which come into the composition of nickel-base super alloys, in particular by Cr. Cr is the most important element of the brazing alloys which provides their heat-resistance.

The information on system Ni-Zr-Cr is brought, but is on system Ni-Hf-Cr it is not enough. Even the information on binary system Ni-Hf in literature is very contradictory. That is why the aim of this work was to study the low of influence of the alloying elements on the phase composition and properties of system Ni-Hf, which determine the effectiveness of alloys and the quality of brazing alloys.

Application of Hf as depressant based on the existence in Ni-Hf system of eutectic between  $\gamma$ -Ni and intermetallic  $\text{Ni}_5\text{Hf}$  with melting point  $1190^\circ\text{C}$ . Analysis of literature showed that eutectic concentration of Hf determined in a very wide interval. That is why the eutectic concentration of Hf in binary system and then in many components systems was determined at first.

## 2. Experimental procedure

In Ni angle of the systems Ni-Cr-Hf, depending on Cr and Hf concentration two types of monovariant eutectics are brought out:

$$e^1 = \gamma\text{-Ni}_{(\text{Cr})} + \text{Ni}_5\text{Hf}_{(\text{Cr})}; e^2 = \gamma\text{-Ni}_{(\text{Cr})} + \text{Ni}_7\text{Hf}_{2(\text{Cr})}.$$

Comparison of data for alloys with Hf and alloy with Zr alloying by Cr confirms the analogy in their construction. The influence of Cr in systems is identical and only the microhardness  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$  is lower than the microhardness of  $\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ . The microhardness of intermetallic  $\text{Ni}_7(\text{Hf}, \text{Zr})_2$  changes accordingly at different correlation between Zr and Hf in alloys, if they introduce into alloys in common. On the base of the received results isothermal and polithermal series of sections was built for the system Ni-Cr-Hf which show the character of phase equilibrium's and alloys crystallisation that allows to construct new brazing alloys in depending on their purpose and max temperature of heating of the base metal.

For brazing of nickel-base super alloys the most favourable are brazing alloys of eutectic content with 5% Cr. This excludes the harmful influence of the thermal cycle of brazing on the alloys peculiarities. It is

necessary to notice that Hf provides high heat resistance and resistance against high temperature salt attack. That is why there is no necessity of high concentration of Cr in alloys.

Brazing alloys with 15-20% of Cr can be used for brazing of the disperse strengthened alloys which are got by the methods of powder metallurgy. Investigations of many components alloys at use of Hf and Zr as depressant showed that Hf and Zr substitute each other completely. Their chemical connections make up the infinite series of solid solutions. In this case eutectic alloys are priority for brazing alloys. For the determination of eutectic concentration of Zr and Hf was made a suppose that they substitute for each other proportionally. It is confirmed by experiments that this substitution is subordinated to the linear dependence. As the eutectic with Zr has the melting point lower then eutectic with Hf so the melting point of eutectic is fallen proportionally to atomic concentration at alloying.

### Conclusions

1. The most suitable for the brazing of traditional nickel-based super alloys are alloys of eutectic content of the system Ni-Cr-Zr and Ni-Cr-Hf which contain, 9,6-9,8% at. Zr, or 9,4-10,6% at. Hf and Cr up to 5% at.
2. For the brazing of disperse strengthened alloys which are got by the methods of powder metallurgy can be used eutectic alloys of the systems Ni-Cr-Zr and Ni-Cr-Hf with more high content of Cr – up to 15-20% at.
3. The calculation of composed solder fractions, dense packing of filler and using of solders with Hf and Zr allow to provide the properties of restored parts on the level of base metal properties.

© V.V. Kvasnitskiy, V.F. Kvasnitskiy, A.N. Vorobjev, 2000.

## ФОРМИРОВАНИЕ СУБГРАНИЧНОЙ ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ-ЛАНТАНОИД

*В.Е. Ольшанецкий, А.А. Писарский*

Запорожский государственный технический университет  
г.Запорожье, Украина

Электроннооптический анализ двойных систем высокочистый никель (99,9999%) – микродобавка лантаноида (Ce, La) показал, что при незначительном содержании последней, однако превышающем некоторую критическую концентрацию (более  $0.8 \times 10^{-4}$  ат. долей)[1], на дислокациях субграницных стенок обнаруживаются микровыделения второй фазы (Ce или La) $Ni_5$  в виде "пунктирных" цепочек эвтектических субчастиц (рис. 1).

Образование такого рода "тонкой" эвтектики происходит при достаточно высокой температуре, которая для системы Ni-La составляет 1270°C, а для системы Ni-Ce – 1210°C. При этом на большеугловых границах при содержаниях лантаноида, обеспечивающих, согласно расчетам [1], пересыщение любых внутренних границ раздела, включения микрочастиц (PЗМ) $Ni_5$ , не наблюдаются.

Поскольку эффект формирования субграницной эвтектики касался только дислокационных стенок, представляло интерес выяснить чисто термодинамические причины этого явления, а также установить концентрационную зависимость угла разориентировки субграницы, начиная с докритических концентраций микродобавки лантаноида, при которых субчастицы эвтектического интерметаллида еще себя никак не обнаруживают.

Эксперименты (модельная система Ni-Ce) показали [2], что угол разориентировки смежных субзерен, разделенных дислокационной стенкой, изменяется экстремально, обнаруживая максимум



именно при критическом содержании редкоземельной микродобавки. При закритическом содержании цериевой микроприсадки разориентировка смежных субзерен несколько уменьшается и при этом фиксируется наличие субграницной "пунктирной" эвтектики (рис. 1).

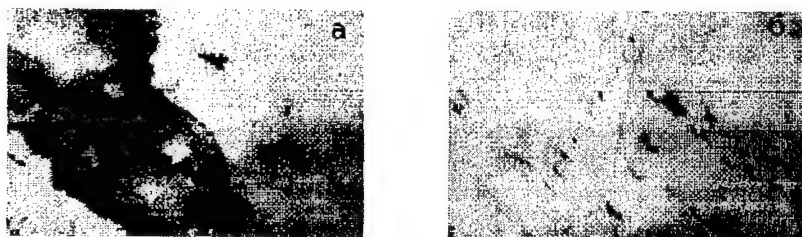


Рис. 1 "Пунктирная" эвтектика Ni-(PЗМ)Ni<sub>5</sub> на дислокационных стенках: а) система Ni-Ce; б) система Ni-La, х30000

Изменение угла субграницной разориентировки в функции содержания микродобавки (с исчезающе малой растворимостью в никеле при любых температурах) необходимо связывать только с меняющейся структурой отдельных периодически повторяющихся участков дислокационной границы раздела.

Поскольку в условиях заданной ориентации осей дендритов расстояние между дислокациями в стенках также должно сохраняться неизменным, то "всплеск" разориентировки при критическом содержании церия (лантана) можно объяснить формированием стенок из многократных дислокаций, "спровоцированном" наличием значительного числа "избыточных" атомов лантаноида в кристаллизирующихся остатках жидкой фазы. Модель образования многостеночной границы, составленной по существу из "сверхдислокаций", в данном случае явно не годится, т.к. формирование таких дислокационных границ требует подхода большого числа "свежих" дислокаций из активно действующих "источников", а это в рассматриваемой ситуации является совершенно нереальным.

Рассмотрим теоретическую возможность формирования устойчивых границ симметричного наклона, составленных из многократных

краевых дислокаций и стабилизированных атомами лантаноида (их линейными сегрегациями). Согласие теоретических оценок углов разориентировки субзерен с данными прямых экспериментов, включая углы, при которых уже наблюдаются субграницные микрочастицы, сможет подтвердить концепцию возникновения "тонкой" эвтектики на скоплениях многократных краевых дислокаций. Зависимость изменения упругой свободной энергии при формировании такого рода скоплений (стенок) в функции угла разориентировки  $\theta$  и фактора кратности дислокаций стенки  $q$  в нашем случае будет определяться следующим выражением:

$$\Delta Y(\theta, q) = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \cdot \theta q^2 \cdot \left[ (0.8 - \ln \theta) \cdot \frac{q^2 - 1}{q^2} - \ln q \right] + \\ + \frac{c\theta}{b^2(1+\varepsilon)} \cdot \frac{q(q-1)}{2} \cdot \left[ \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot G\varepsilon^2 r_0^3 - 4G\varepsilon r_0^3 q \right] - \frac{\theta}{b} T \Delta S_d(c).$$

В данной формуле первое слагаемое характеризует изменение удельной энергии дислокационной стенки ( $\Delta\gamma(\theta, q)$ ), второе – изменение упругой энергии вследствие наличия сегрегаций примесных атомов ( $\Delta U_\Sigma(\theta, q)$ ), а третье слагаемое отражает изменение конфигурационной энтропии распределений атомов примеси вдоль линий дислокаций. При этом  $G$  - модуль сдвига;  $b$  - вектор Бюргерса;  $\nu$  - коэффициент Пуассона;  $\varepsilon$  - размерный фактор примесного атома;  $c$  - линейная концентрация атомов примеси;  $q(q-1)/2$  - конфигурационный фактор поперечного распределения атомов примеси.

При расчетах принимали, что  $c \cong 1$  и пренебрегали относительно слабым влиянием энтропийного фактора. Результаты таких расчетов приведены на рис. 2.

Анализ полученных численных оценок для обеих систем показал, что дислокационная граница, составленная из трехкратных

дислокаций, начинает обеспечивать термодинамический выигрыш с разориентировки  $\theta \cong 12...14^\circ$  (рис. 2,б), что хорошо согласуется с экспериментальными данными, касающимися влияния церия на эту характеристику. Поскольку при расчетах учитывали максимальную степень насыщения дислокаций атомами лантаноида, которая отвечала критической концентрации, то любое последующее увеличение содержания микродобавки церия (лантана), естественно, должно было привести к образованию субграницной эвтектики и некоторому уменьшению расчетной разориентировки субзерен (из-за влияния фактора конфигурационной энтропии), что также нашло удовлетворительное экспериментальное подтверждение [1,2].

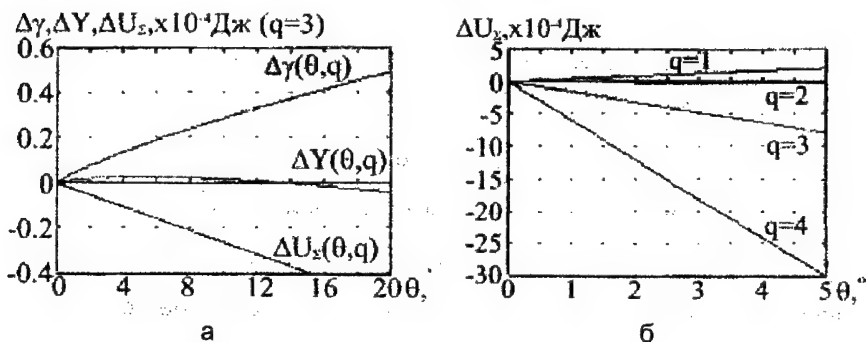


Рис. 2 Зависимость энергетических параметров границы симметричного наклона от начального угла разориентировки  $\theta$  для модельной системы Ni-La: а) при различных  $q$ , б) при  $q=3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коваль А.Д., Ольшанецкий В.Е. Об аномальном изменении зернограницной энергии никеля, микролегированом лантаном или церием //Металлофизика, вып. 44.-К.: Наукова думка, 1973.- С.67-72.
2. Коваль А.Д., Ольшанецкий В.Е., Степанова Л.П. Влияние микродобавок церия на разориентировку субзерен в чистом никеле //Металлофизика, вып. 53.-К.: Наукова думка, 1974.- С.72-75.

© В.Е. Ольшанецкий, А.А. Писарский, 2000г.

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТЯХ

*Е. А. Бельчіков, В.Г. Шевченко, О.В. Єршов.*

Запорізький державний технічний університет  
м. Запоріжжя, Україна.

Розробка в галузі поверхневого зміцнення конструкційних матеріалів є одним з напрямів рішення проблем підвищення надійності та довговічності виробів машинобудування. Зокрема, нанесення металевих захисних покриттів газотермічними методами дозволяє значно підвищувати ресурс роботи деталей машин, що працюють в умовах термохімічної ерозії та зношування (деталі двигунів внутрішнього згорання, склоформуючого інструменту тощо). Перспективним в цьому напрямку є покриття евтектичного типу.

С термодинамічної точки зору евтектичні композиційні матеріали винятково стабільні. Хімічні потенціали матриці та зміцнюючої фази в таких системах рівні, тому в першому наближенні в них відсутня хімічна взаємодія між компонентами. Специфіка морфології евтектичних мікроструктур також визначає термічну стабільність, й отже, високі механічні властивості при підвищених температурах.

З умови технологічності й економічності значний інтерес викликають евтектичні покриття Fe-Cr-B-Si-C, що отримують плазово-дуговим напиленням із застосуванням порошкових дротів. Такі покриття складаються з пластичної сталеві матриці, що зміцнена складними карбоборидами різної стехіометрії:  $(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{B,C})_6$ ,  $(\text{Fe,Cr})_2(\text{B,C})$ ,  $(\text{Fe,Cr})_3(\text{B,C})$  та  $(\text{Fe,Cr})_7(\text{B,C})_3$  тощо. Морфологія частинок карбоборидної природи визначається співвідношенням компонентів та умовами кристалізації. Причому високі значення швидкості охолодження ( $\approx 10^{50} \text{C/c}$ ) розпиленого

металу при кристалізації пригнічують ріст кристалів евтектики, й отже, забезпечують утворення тонкодисперсного конгломерату (рис.1а).

Але при значному (3-4 %) вміст бору та зменшенні швидкості охолодження напиленого шару може мати місце утворення карбоборидів голкоподібної форми (рис.1б). При плазмовому напиленні градієнт тепловідведення, як правило, є нормальним до поверхні, що відновлюється. Такі умови росту кристалів зміцнюючої фази є сприятливими та підвищують зносостійкість нанесених шарів.

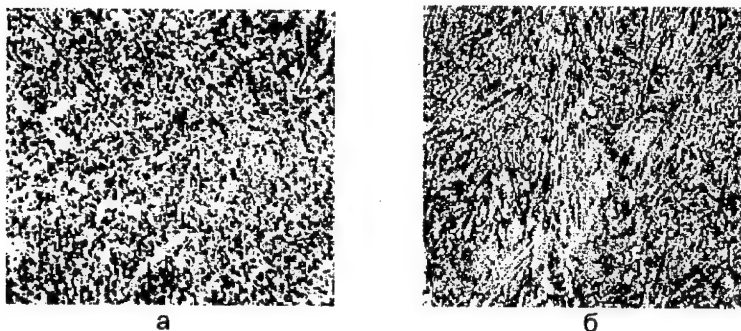


Рис. 1. Мікроструктура покриттів системи Fe -Cr-B-Si-C,  $\times 500$ .  
а — тонкодисперсний конгломерат; б — карбобориди голкоподібної форми.

Високотемпературний відпал покриттів на залізній основі за режимом, який забезпечує коагуляцію фаз втілення, дозволяє у широкому діапазоні змінювати їх твердість та технологічність при обробці.

На підставі аналізу проведених досліджень встановлено, що евтектичні покриття з порошкових дротів системи залізо-хром-кремній-бор-вуглець не поступаються за своїми характеристиками покриттям з матеріалів на нікелевій основі. Що також обумовлює економічну доцільність їх застосування.

© Е. А. Бєльчиков, В.Г. Шевченко, О.В. Єршов, 2000г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
 PHASE EQUILIBRIA AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

ЭВТЕКТИКА НА РУБЕЖЕ ТЫСЯЧЕЛЕТИЙ <i>Ю.Н.Таран</i> .....	5
EUTECTIC ALLOYS OF THE Cr-Nb-C SYSTEM <i>O. I. Dovbenko, A. A. Bondar, T. Ya. Velikanova, N. I. Tsyganenko, M. P. Burka, O. O. Bilous, and L. V. Artyukh</i> .....	8
ON THE CORRECTNESS SOME BINARY DIAGRAMS WITH NON-VARIANT EQUILIBRIUM <i>V. Mazur</i> .....	11
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ $L \leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Al-Mg-Si-Ge <i>О.М.Барабаш, Ю.В.Мильман, И.В.Воскобойник, Н.П.Коржова, Т.Н.Легкая</i> ....	19
ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ КАРБИДА $\text{M}_7\text{C}_3$ В СИСТЕМЕ Fe-C-Cr <i>Л.Ю.Ионова</i> .....	21
ЕНТАЛЬПІ ЗМІШУВАННЯ В СПЛАВАХ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ge – Mn – Al В ОБЛАСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙ, ЗБАГАЧЕНИХ НА ГЕРМАНІЙ <i>В.Дубина, О.Белобородова, Т.Зіневич, Л.Романова</i> .....	27
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ - КРЕМНИЙ <i>Б.Ф.Белов, А.И.Троцан, А.И.Погорелов, В.З.Кисунько</i> .....	30
О ПРИМЕНЕНИИ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА К ИССЛЕДОВАНИЮ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ <i>В.А.Крашанинин, Н.Э.Дубинин</i> .....	33
РАЗЛИЧНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ БХАТИА-ТОРНТОНА БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Н.Э.Дубинин, К.Ю.Шуняев, И.В.Бондаренко, В.Л.Лисин</i> .....	36
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА Na-K-Cs ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА <i>Т.В.Трефилова, Н.Э.Дубинин, Н.А.Ватолин, А.А.Юрьев</i> .....	37
ТЕРМОДИНАМІКА РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Si <i>Д.Каніболоцький, О.Белобородова, В.Стукало, Н.Котова, Т.Зіневич</i> .....	38
МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ В КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ $\text{TiB}_2\text{—B}_4\text{C}$ ( $\text{TiC}$ , C) <i>В.Г.Кудін, В.А.Макара, В.С.Судаццова</i> .....	41
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМ $\text{MPO}_3\text{—CeP}_3\text{O}_9$ (M-Li, Na, K, Rb, Cs) <i>В.В.Лісняк, В.С.Судаццова, М.С.Слободяник</i> .....	44
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Fe-Nb(Ta, W) <i>В.Судаццова, Н.Воекотруб, В.Кудин</i> .....	47
О МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗАХ В СИСТЕМЕ Al-Si <i>В.И.Мазур, А.В.Мазур, А.Ю.Шпортко</i> .....	50

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИК В СИСТЕМАХ AL-Zn-Ca (Sr, Ba) <i>И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, М.М.Хакдодов, Н.И.Ганиева</i> .....	56
<b>АТОМНАЯ СТРУКТУРА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ (ATOMIC STRUCTURE OF EUTECTIC MELTS)</b>	
МЕЖСТРУКТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ <i>И.А.Новохатский, Б.Ф.Белов, В.З.Кисунько, А.И.Погорелов</i> .....	59
STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE EUTECTIC Sn-Pb LIQUID ALLOY <i>U.Dahlborg, M.Calvo-Dahlborg, P.S.Popel and V.E.Sidorov</i> .....	62
<b>ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ INFLUENCE OF CLUSTER STRUCTURE OF MELTS ON THE EUTECTIC SOLIDIFICATION KINETICS</b>	
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛУМИНОВ <i>Е.Е.Барышев, Т.К.Костина, Г.В.Тягунов, Б.А.Баум</i> .....	65
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РАСПЛАВА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ <i>А.Г.Тягунов, Е.Е.Барышев, Б.А.Баум, Т.К.Костина</i> .....	68
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ СПЛАВОВ Al-Co <i>Е. В.Рожицина, О. А.Чикова, П. С.Попель, И. Г.Бродова</i> .....	71
ANOMALIES OF MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF Fe <sub>83</sub> B <sub>17</sub> EUTECTIC AMORPHOUS ALLOY CAUSED BY SPECIAL ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURES OF ITS NANOCLUSTERS <i>V.Bengus, A.Beznosov, V.Desnenko, P.Duhaj, V.Eremenko, E.Fertman, E.Tabachnikova</i> .....	74
АНОМАЛЬНОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В СПЛАВАХ НЕЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ РТУТЬ-ТЕЛЛУР <i>В.М.Глазов, Л.М.Павлова</i> .....	82
О СТРУКТУРЕ ЗАКАЛЕННЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА Al-10,6Si <i>А.Ю.Шпортько</i> .....	87
<b>МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ MECHANISM AND KINETICS OF EUTECTIC SOLIDIFICATION</b>	
FORMATION OF ORDERED GAS-SOLID STRUCTURES VIA GAS EUTECTIC REACTION <i>V.I.Shapovalov</i> .....	90
ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – АЗОТ <i>А.В.Рабинович, Г.Н.Трегубенко, М.И.Тарасьев</i> .....	104
MODELING OF THE STRUCTURE CHANGES IN EUTECTIC GRAIN OF DUCTILE IRON <i>E.Fraś, W.Kapturkiewicz, A.A.Burbelko, H.F.Lopez</i> .....	107
МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МИКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК <i>А.А.Бурбелко</i> .....	111
ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМ Pb-Te, Sn-Te ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ (10 <sup>6</sup> – 10 <sup>8</sup> К/С)	

СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ <i>В.М.Глазов, К.Б.Поярков</i> .....	114
МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В ВЫСОКОКРЕМНИСТОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ СПЛАВЕ AL-SI <i>Н.С.Романова</i> .....	116
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ТЕРМИНАХ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ. <i>И.М.Галушко, Ю.Н.Таран</i> .....	128
МЕЖДУФАЗОВАЯ СЕГРЕГАЦИЯ И НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЭВТЕКТИКА В ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СТАЛЯХ <i>А.И.Яценко, Н.И.Репина, П.Д.Грушко</i> .....	134
ВЗАИМОСВЯЗЬ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО И ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЯХ <i>Е.П.Калинушкин, В.В.Коваленко</i> .....	139
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМ И КИСЛОРОДОМ НА КИНЕТИКУ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА Al – 22%Si <i>А.В.Мазур</i> .....	142
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕМ И КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ЭВТЕКТИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ <i>М.О.Матвеева, Г.Е.Белай, В.Н.Беспалько, Т.А.Соколова</i> .....	151
МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ОЧЕНЬ УЗКИХ КАНАЛАХ <i>А.М.Овруцкий, И.Г.Расин</i> .....	156
<b>НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИК</b> <b>DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF EUTECTICS</b>	
UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF AL-SI EUTECTIC <i>Edward Guzik, Dariusz Kopyciński</i> .....	160
DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF GAS-EUTECTIC ALLOYS IN CONTROLLED KINETIC CONDITIONS <i>J.Wolla, C. J.Paradies and L.Boyko</i> .....	163
FORMATION OF GAS-EUTECTIC STRUCTURES IN MAGNESIUM ALLOYS DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION <i>L.Boyko, J.Wolla, B.Rath</i> .....	168
ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ <i>Ю.Б.Падерно, В.Н.Падерно, В.Б.Филиппов</i> .....	172
<b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ</b> <b>INOCULATION AND MODIFICATION OF EUTECTIC ALLOYS</b>	
МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ <i>В.З.Куцова</i> .....	176
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЗЕРНА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-SI <i>К.В.Михаленков и Д.Ф.Чернега</i> .....	180
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ЛИТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ <i>Г.П.Борисов; А.И.Семенченко; Т.В.Стась</i> .....	183
О МЕХАНИЗМЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ <i>В.З.Кисунько, И.А.Новохатский, Б.Ф.Белов</i> .....	186



# СТРУКТУРА, ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА STRUCTURE, TECHNOLOGY, PROPERTIES

## A NEW ASPECT OF IMPROVING FORMABILITY OF LOW-DEFORMABLE ALUMINUM BASE ALLOYS

**V.I.Mazur, YU.N.Taran, N.S.Romanova**..... 188

## THE LOWERING OF EUTECTIC SULPHIDE AND PHOSPHATE HARMFUL EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL BY MEANS OF HIGH TEMPERATURE HOMOGENIZATION.

**V.I. Bolshakov, G.M Vorobyov**

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ТИПА "ТИКАД" МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЕМКОСТЬЮ

**С.А Фирстов, В.И.Мазур, А.Н.Калинюк, Л.Д.Кулак**..... 198

## ВПЛИВ КОРОЗІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА І ТЕМПЕРАТУРИ НА ЦИКЛІЧНУ ТРІЩИНІСТІСТЬ МЕТАЛОКЕРАМІК СИСТЕМИ Ti-Si

**Б.Д.Василіє, О.П.Осташ, В.І.Мазур, А.Д.Івасишин, С.В.Капустнікова**..... 200

## CONTROL OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CR-NI-N EUTECTIC ALLOYS

**A.Kazakov**..... 203

## EUTECTIC ALLOYS FOR SEMI-SOLID FORMING TECHNOLOGY

**A.Kazakov**..... 205

## ОСОБЕННОСТИ ГАЗОЭВТЕКТОИДНОЙ РЕАКЦИИ В ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛАХ

**В.Ю.Карпов**..... 207

## РОЛЬ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.

**Н.П.Сердюк**..... 209

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА ПРИ НАМОРАЖИВАНИИ В НАПРАВЛЕНИИ СИЛЫ ГРАВИТАЦИИ

**А.Г.Тимченко**..... 213

## ГАЗОЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ.

**В.Ю.Костыря, Ю.Ф.Костыря**..... 215

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМЕДИСТЫХ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

**Ю.Г.Бобро, Д.А.Гусачук, И.О.Парфентьева**..... 219

## МОРФОЛОГИЯ ФОСФИДНЫХ ЭВТЕКТИК

**И.М.Спиридонова, Н.В.Бутенко**..... 221

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗМІШАНОГО ТИПУ.

**І.М.Спиридонова, А.Л.Симонов**..... 224

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В КОНТАКТНОЙ ЗОНЕ (Fe-B-C)/Л62

**И.М.Спиридонова, Е.В.Суховая, С.Б.Пиляева**..... 227

## ОСОБЕННОСТИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНАХ

**Г.Е.Белай, Н.В.Дворникова, М.О.Матвеева**..... 230

## ОБРАЗОВАНИЕ СКОПЛЕНИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЗЭ В ДОННОЙ ЧАСТИ СЛИТКА

235

<b>Т.Тимова, А.Стовпченко.....</b>	
ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ОКСИДОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ РАСКИСЛЕНИИ ВАКУУМИРОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ.	
<b>Л.А.Моисеева.....</b>	239
О ВОЗМОЖНОМ СТРОЕНИИ ВНУТРЕННИХ ГРАНИЦ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА	
<b>С.И.Губенко.....</b>	243
СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛА ТИКАД	
<b>В.И.Мазур, С.В.Капустникова, И.Е.Казимирова.....</b>	247
<b>НОВЫЕ СПЛАВЫ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА</b>	
<b>NEW EUTECTIC TYPE ALLOYS</b>	
PRODUCTION OF GAS-SOLID STRUCTURES IN ALUMINIUM AND NICKEL GAS-EUTECTIC ALLOYS	
<b>J.M.Apprill, W.Hammetter, M.C.Maguire, M.E.Miszkiel, V.I.Shapovalov.....</b>	250
NEW TITANIUM BASED METAL-CERAMIC MATERIALS	
<b>V.Mazur, S.Kapustnikova.....</b>	260
ЛИТЕЙНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ $\alpha$ -Al + Mg <sub>2</sub> Si ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ	
<b>О.М. Барабаш; Н.П. Коржова, Т.Н. Легкая, О.В. Сульженко.....</b>	266
APPLICATION OF THE NEW EUTECTIC ALLOYS FOR WELDING AND BRAZING OF THE HEAT-PROOF MATERIALS	
<b>V.V.Kvasnitsky, V.F.Kvasnitsky, A.N.Vorobjev.....</b>	269
ФОРМИРОВАНИЕ СУБГРАНИЧНОЙ ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ- ЛАНТАНОИД	
<b>В.Е. Ольшанецкий, А.А. Писарский.....</b>	272
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТЯХ	
<b>Е. А. Бельчиков, В.Г. Шевченко, О.В. Єршов.....</b>	276